This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

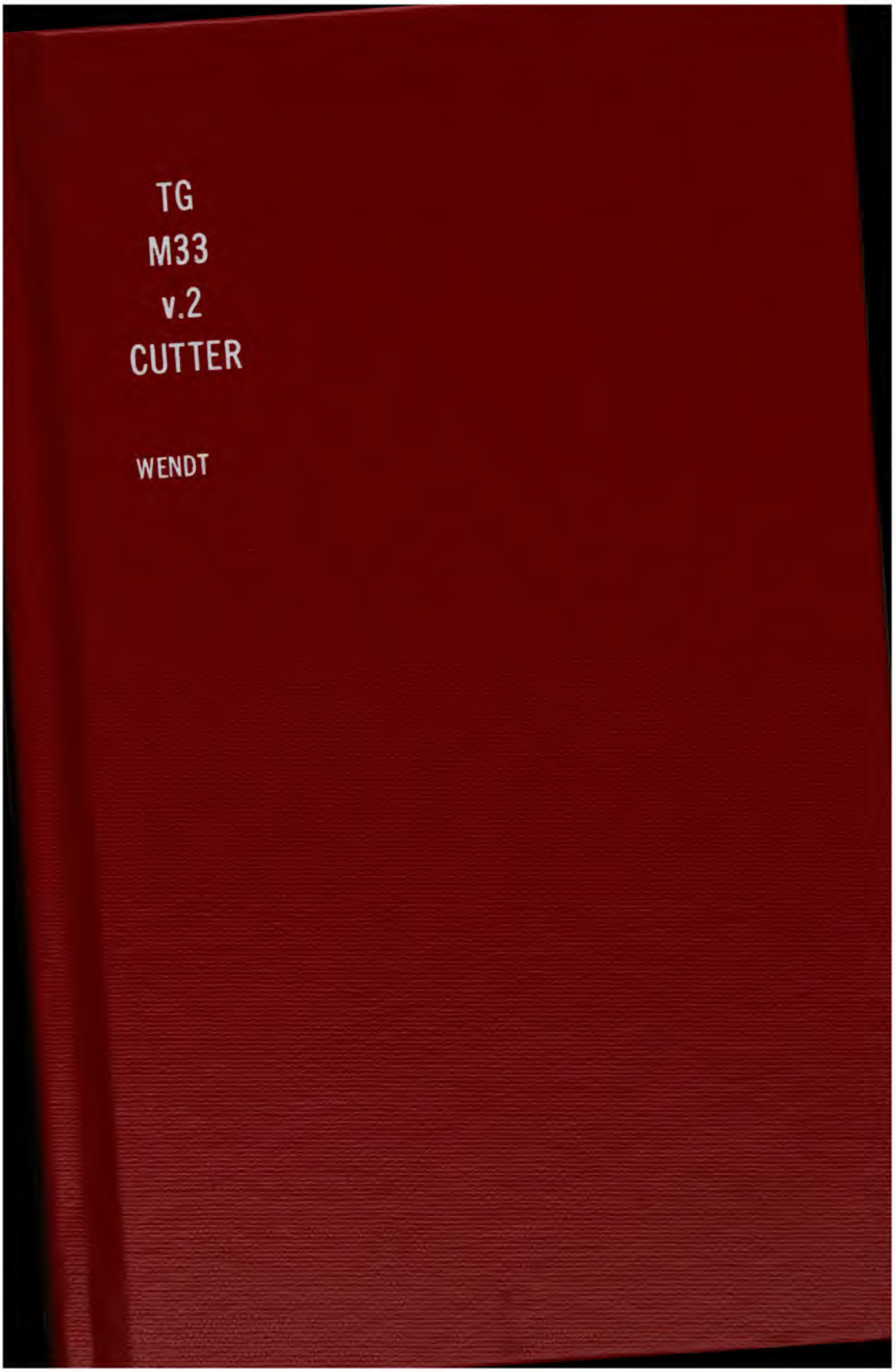
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

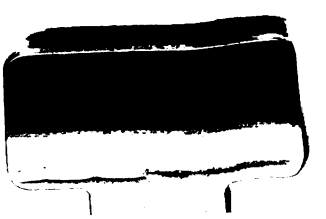
À propos du service Google Recherche de Livres

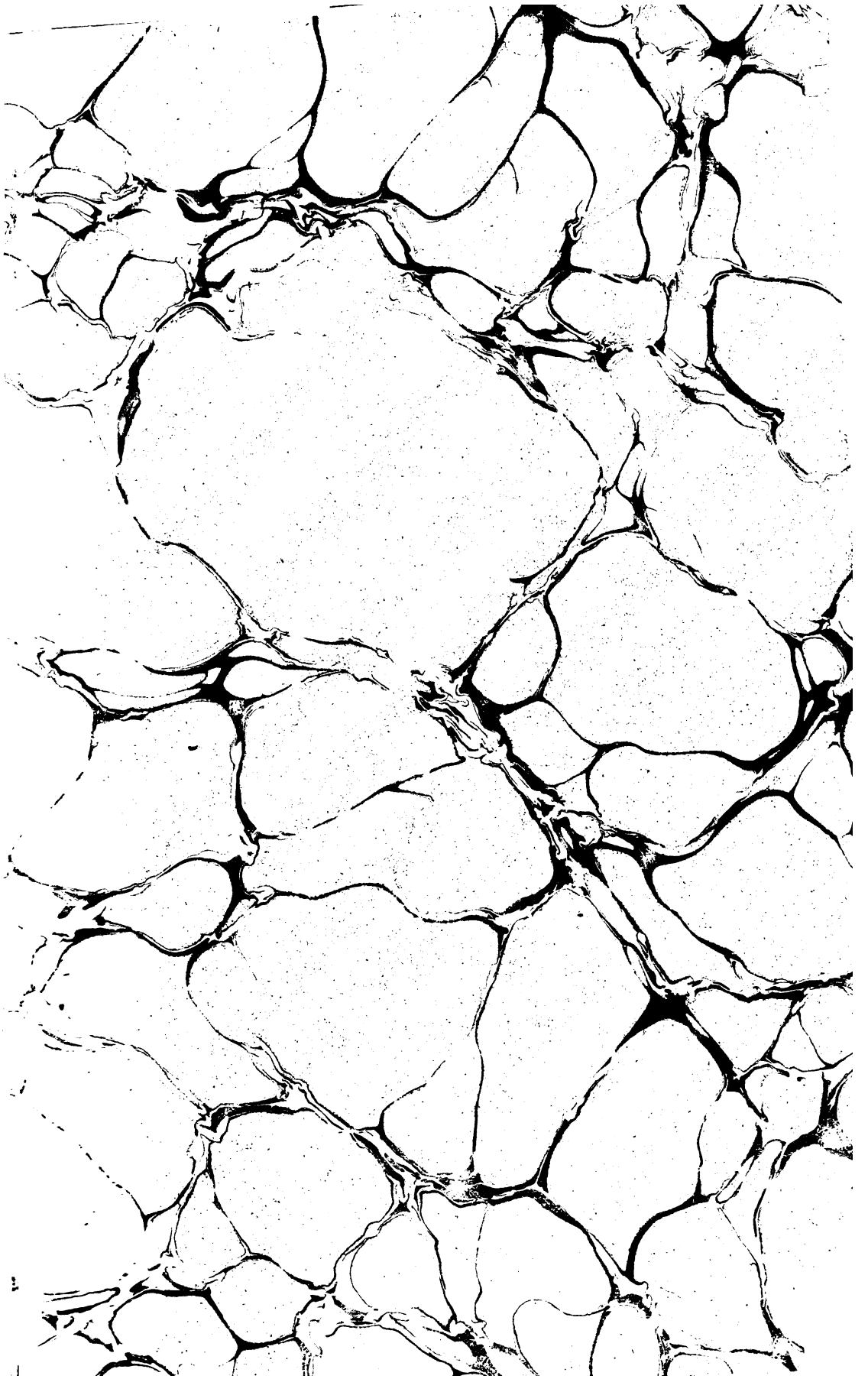
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


TG
M33
v.2
CUTTER

WENDT

General Library System
University of Wisconsin-Madison
728 State Street
Madison, WI 53706-1494
U.S.A.





THERMODYNAMIQUE

II

Introduction
à l'Etude des Machines thermiques

Bibliothèque de l'Elève Ingénieur

PHYSIQUE INDUSTRIELLE

THERMODYNAMIQUE

II

Introduction à l'Etude des Machines thermiques

PAR

M. L. MARCHIS

Professeur-adjoint de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Lauréat de l'Institut (Prix Plumey).

GRENOBLE
A. GRATIER & J. REY
Editeurs
23, Grande-Rue, 23

1905

95639
APR 23 1906
TG
·M33
2

INTRODUCTION

La première partie de cette Thermodynamique, parue il y a un an, traitait des principes fondamentaux de cette science et des modifications réversibles ou irréversibles des systèmes en général. Cet exposé devait être nécessairement suivi de l'étude des transformations réversibles des gaz et des vapeurs. La connaissance des propriétés de ces systèmes est, en effet, des plus utiles à l'ingénieur désireux d'aborder la théorie des machines thermiques, moteurs à gaz, machines à vapeur, machines frigorifiques. La seconde partie de notre Traité de Thermodynamique que nous publions aujourd'hui est donc une véritable introduction à l'étude des machines thermiques.

La loi de Mariotte, celle de Gay-Lussac sur l'énergie interne, celle de Clausius sur la constance des chaleurs spécifiques, permettent de définir le plus simple de tous les systèmes, le gaz parfait. *Les propriétés des gaz réels diffèrent peu de celles de cet état idéal, lorsque ces gaz sont très éloignés de l'état critique : dans ces conditions, l'étude de l'état de gaz parfait permet d'avoir des renseignements très approchés sur les transformations des gaz réels. En particulier, la connaissance des chaleurs de combustion, celle des propriétés des*

modifications adiabatiques présentent une très grande importance au point de vue de la théorie des moteurs à combustion interne.

Lorsque les gaz sont au voisinage de leur état critique, on peut, en commettant une erreur finie et parfois petite, leur appliquer les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sur l'énergie interne. Mais il n'en est pas de même des lois fondées sur la constance des chaleurs spécifiques; elles conduiraient, pour les gaz voisins de l'état critique, à des résultats entachés d'erreurs infinies.

Ces considérations s'appliquent aussi aux vapeurs saturées dont l'étude fait l'objet de la seconde partie de cet ouvrage. Certaines approximations permises aux températures éloignées de la température critique, certaines propositions vraies lorsque le système ne se trouve pas dans un état voisin de l'état critique, doivent en effet être remplacées par d'autres pour les conditions voisines des conditions critiques. L'étude de la machine à vapeur ne nécessite pas toutes ces précautions parce que la vapeur d'eau se trouve dans le cylindre dans un état très éloigné de son état critique. Mais l'étude des machines frigorifiques et notamment de la machine à anhydride carbonique rend nécessaire la connaissance des propriétés des vapeurs saturées jusqu'au voisinage de leur point critique. C'est pourquoi nous avons pris soin, non seulement d'indiquer quelles sont les formules qui ne sont vraies que lorsque la vapeur saturée est éloignée de son état critique, mais encore de montrer de quelle manière elles

doivent être modifiées pour être applicables au voisinage de cet état critique. Les belles expériences de MM. Cailletet et Mathias sur l'anhydride sulfureux, celles de M. Amagat sur l'anhydride carbonique, nous ont permis de calculer toutes les grandeurs qui entrent dans l'étude d'une vapeur saturée, que l'état de cette vapeur soit très différent de son état critique ou qu'il coïncide sensiblement avec lui. Nous avons pu, de cette manière, établir les nombreux tableaux numériques répandus dans cet ouvrage. Toutes les fois que nous l'avons cru nécessaire, nous avons indiqué l'usage de ces données numériques en traitant des problèmes analogues à ceux que l'ingénieur rencontre dans la pratique. Ce mode d'illustration des propriétés d'un système est une méthode d'exposition empruntée aux ouvrages anglais et allemands. Il nous semble désirable de la voir se généraliser en France : l'exemple numérique fondé sur des données utilisables dans la pratique n'a pas seulement l'avantage de mieux faire comprendre les formules, il permet encore de préciser l'ordre de grandeur des quantités à considérer.

Bordeaux, le 1er mai 1905.

CHAPITRE PREMIER

Propriétés caractéristiques des Gaz

§ 1. La loi de Mariotte

1. — **Pression sur une surface.** — On appelle *Pression* exercée sur une surface **S** le quotient

$$P = \frac{F}{S}$$

du nombre **F** qui mesure la force appliquée à la surface par le nombre **S** qui mesure cette surface.

Le tableau suivant fait connaître les relations que présentent entre elles les diverses unités de pression qu'on a souvent à considérer dans les applications de la mécanique, en indiquant au point de rencontre de chaque ligne et de chaque colonne le rapport de l'unité inscrite en tête de la ligne à l'unité inscrite en tête de la colonne.

TABLEAU I. — UNITÉS DE PRESSION

UNITÉS	Gramme-force / Mèt.^{2}	Kilogram.-force / Mèt.^{2}	Kilogram.-force / Cent.^{2}	Dyne / Cent.^{2}	ATMOSPHÈRE	Centimètre de Mercure	Centimètre d'eau	Pound per square inch (lb per sq. in.)
Gramme-force / Mèt.^{2}	1	10^{-3}	10^{-7}	981×10^{-4}	$\frac{10^{-3}}{10.333} = 97 \times 10^{-9}$ sensiblement 10^{-7}	76×10^{-7}	10^{-4}	142×10^{-8}
Kilogramme-force / Mèt.^{2}	10^3	1	10^{-4}	981×10^{-1}	97×10^{-6} sensiblement 10^{-4}	76×10^{-4}	10^{-1}	142×10^{-5}
Kilogramme-force / Cent.^{2}	10^7	10^4	1	981×10^3	97×10^{-2} sensiblement 1	$\frac{76}{1,0333}$	10^3	142×10^{-1}
Dyne / Cent.^{2}	$\frac{10^4}{981} = 102 \times 10^{-1}$ sensiblement 10	102×10^{-4} sensiblement 10^{-2}	102×10^{-8} sensiblement 10^{-6}	1	97×10^{-8} sensiblement 10^{-6}	77×10^{-6}	102×10^{-5} sensiblement 10^{-3}	146×10^{-7}
Atmosphère	10.333×10^3 sensiblement 10^7	10.333 sensiblement 10^4	1,0333 sensiblement 1	$981 \times 1033,3$ sensiblement 10^6	1	76	1033,3 sensiblement 10^3	147×10^{-1}
Centim. de mercure	$\frac{10333 \times 10^3}{76} = 136 \times 10^3$	136	136×10^{-4}	133×10^2	132×10^{-4}	1	13,6	187×10^{-3}
Centimètre d'eau	10^4	10	10^{-3}	981 sensiblement 10^3	97×10^{-5} sensiblement 10^{-3}	76×10^{-3}	1	142×10^{-4}
Pound per square inch	$\frac{10^8}{142} = 7 \times 10^5$	7×10^2	7×10^{-2}	687×10^2 sensibl. 7×10^4	68×10^{-3} sensiblement 7×10^{-2}	535×10^{-2}	70	1

2. — **Loi d'équilibre d'une masse gazeuse. — Loi de Mariotte.** — Une masse gazeuse en équilibre obéit à une loi connue depuis longtemps sous le nom de *Loi de Mariotte*. Cette loi s'énonce de la manière suivante :

A une même température, le produit de la pression que supporte une masse gazeuse en équilibre par le volume qu'elle occupe, est un nombre constant.

Cette loi ne s'applique rigoureusement à aucun gaz, mais les gaz fort éloignés des conditions où ils se liquéfient s'y soumettent approximativement.

3. — **Coefficients de dilatation.** — Les gaz peuvent être échauffés soit en conservant leur volume, soit en conservant leur pression ; dans le premier cas, c'est la pression du gaz qui va en augmentant ; dans le second cas, c'est le volume du gaz qui s'accroît. On doit donc considérer deux coefficients de dilatation des gaz, *le coefficient de dilatation à pression constante* ; *le coefficient de dilatation à volume constant ou coefficient d'augmentation de pression.*

Considérons une masse gazeuse qui occupe le volume $\mathbf{V_0}$ à $\mathbf{0^o}$ cent. sous la pression $\mathbf{P_0}$. On peut porter cette masse de gaz à la température $\mathbf{t}$ de deux manières différentes :

1° *En conservant la pression* $\mathbf{P_0}$; la masse de gaz occupe alors le volume $\mathbf{V_1}$ sous la pression $\mathbf{P_0}$ à la température $\mathbf{t}$. Si l'on désigne par α_p le coefficient moyen de dilatation sous pression constante entre $\mathbf{0}$ et $\mathbf{t}$, on a par définition,

$$(1) \qquad \alpha_p = \frac{V_1 - V_0}{V_0 t}$$

ou

$$(2) \qquad V_1 = V_0 (1 + \alpha_p t)$$

2° *En conservant le volume* V_0; la masse de gaz occupe alors le volume V_0 sous la pression P_1 à la température t. Si on désigne par α_v, le coefficient moyen de dilatation sous volume constant entre 0 et t, on a par définition

$$(3) \qquad \alpha_v = \frac{P_1 - P_0}{P_0 t}$$

ou

$$(4) \qquad P_1 = P_0 (1 + \alpha_v t)$$

Si le gaz étudié suit la loi de Mariotte, on peut écrire à la température t,

$$V_1 P_0 = V_0 P_1$$

équation d'où l'on tire

$$(5) \qquad \alpha_p = \alpha_v$$

Un gaz qui suit la loi de Mariotte n'a qu'un seul coefficient de dilatation.

Il résulte en outre des observations de Charles et de Gay-Lussac que ce *coefficient de dilatation est*

1° *Indépendant de la pression supportée par le gaz*;

2° *Indépendant de la nature de ce gaz.*

Enfin, si l'on prend pour température la température lue sur un thermomètre construit avec un de ces gaz, cette valeur α du coefficient de dilatation est nécessairement indépendante de la température.

Si la température choisie est une température centi-

grade, le coefficient de dilatation des gaz qui suivent la loi de Mariotte est sensiblement, selon les observations de Regnault, $\alpha = \frac{1}{273}$.

4. — **Température absolue.** — A deux températures différentes **P** et **P'**, une même masse de gaz occupe des volumes **V** et **V'** liés entre eux par la relation

$$\frac{PV}{1+\alpha t} = \frac{P'V'}{1+\alpha t'} \qquad (6)$$

Cette relation peut encore s'écrire

$$\frac{PV}{\frac{1}{\alpha}+t} = \frac{P'V'}{\frac{1}{\alpha}+t'}.$$

Les expressions

$$T = \frac{1}{\alpha} + t \qquad T' = \frac{1}{\alpha} + t'$$

que nous voyons figurer dans cette égalité se nomment, pour des raisons que nous ne pouvons approfondir ici, les *températures absolues* correspondant aux températures centigrades **t** et **t'**.

La température absolue qui correspond à une température centigrade donnée s'obtient donc en ajoutant à cette température centigrade un nombre fixe $\frac{1}{\alpha}$ *égal à peu près à* **273**.

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273 + t \qquad (7)$$

La différence de deux températures absolues est

égale, par définition, à la différence des deux températures centigrades correspondantes

$$T' - T = t' - t. \tag{8}$$

Moyennant l'emploi de températures absolues, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac s'expriment par l'égalité

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \tag{9}$$

5. — **Calcul du coefficient constant qui entre dans l'expression de la loi de Mariotte.** — Soit **M** la masse en grammes du gaz que nous étudions ;

Θ la température absolue de la glace fondante voisine de **273°** ;

Π la pression atmosphérique normale mesurée au moyen des unités dont on convient de faire usage ;

σ le volume qu'occupe, à la température de la glace fondante et sous la pression atmosphérique normale, l'unité de masse, **1** gramme par exemple, du gaz étudié.

Dans les mêmes conditions les **M** grammes de ce gaz occupent un volume $M\sigma$, en sorte que l'égalité (9) s'écrit

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} = \frac{M\Pi\sigma}{\Theta} \tag{10}$$

Ces égalités, à leur tour, peuvent s'écrire un peu différemment.

Quelles que soient la nature et la masse du gaz considéré, le quotient

$$\frac{\Pi}{\Theta} = R \tag{11}$$

a une même valeur, qui dépend uniquement des unités mécaniques ou des unités de pression qui sont employées.

Si nous nous reportons au tableau **I** qui donne la correspondance entre les unités de pression, nous obtenons les valeurs de **R** en donnant à Π les valeurs numériques qui se trouvent sur la ligne horizontale qui a en tête le mot atmosphère.

TABLEAU II

VALEURS DE R

Suivant les unités choisies pour mesurer la pression.

UNITÉS DE PRESSION	VALEURS DE $R = \frac{\Pi}{\Theta} = \frac{\Pi}{273}$
$\frac{\text{Gramme-force}}{\text{Mét.}^2}$	$\frac{10.333 \times 10^3}{273} = 37860$
$\frac{\text{Kilogramme-force}}{\text{Mèt.}^2}$	$\frac{10.333}{273} = 37{,}86$
$\frac{\text{Kilogramme-force}}{\text{Cent.}^2}$	$\frac{1.0333}{273} = 379 \times 10^{-5}$
$\frac{\text{Dyne}}{\text{Cent.}^2}$	$\frac{981 \times 1033{,}3}{273} = 3713$
Atmosphère.....	$\frac{1}{273} = 366 \times 10^{-5}$
Centimètre de mercure	$\frac{76}{273} = 278 \times 10^{-3}$
Centimètre d'eau.....	$\frac{1033{,}3}{273} = 380 \times 10^{-2}$
Pound per square inch (lb.per sq.in.)	$\frac{14{,}7}{273} = 540 \times 10^{-4}$

6. — **Diverses formes de l'équation qui exprime la loi de Mariotte.** — La formule (10) devient en introduisant cette valeur de R

$$PV = MR_\sigma T \qquad (12)$$

Cette formule peut encore prendre la forme suivante qui est souvent usitée.

Désignons par π, le poids moléculaire d'un gaz, c'est-à-dire la masse de ce gaz qui occupe à 0° centig. et sous la pression atmosphérique normale Π le même volume que 2 unités de masse d'hydrogène; si Σ désigne le volume qu'occupe dans ces conditions de température et de pression l'unité de masse d'hydrogène, on a

$$\pi\sigma = 2\Sigma$$

d'où on déduit

$$\sigma = \frac{2\Sigma}{\pi} \qquad (13)$$

En portant cette valeur (13) dans la relation (12) on donne à cette relation la forme

$$PV = M\frac{2\Sigma R}{\pi}T \qquad (14)$$

Certains auteurs posent

$$R_1 = 2\Sigma R \qquad (15)$$

et écrivent la formule (14) sous la forme :

$$PV = M\frac{R_1}{\pi}T. \qquad (16)$$

Le coefficient R_1 qui est le même pour tous les gaz dépend de l'unité de longueur et des unités mécaniques employées.

1er Exemple. — Dans le système **C. G. S.**, le volume Σ a pour valeur :

$$\Sigma = \frac{1}{0{,}0692 \times 0{,}001293} = 11111 \text{ cent.}^3$$

Par suite la valeur de R_1 est dans ce système

$$R_1 = 22.222 \times 3713 = 82.500.000 = 825 \times 10^5$$

2me Exemple. — Exprimer R_1 en unités anglaises (unité de longueur, l'inch — unité de pression, le pound per square inch).

Σ est le volume en cubic inch occupé par un pound d'hydrogène à 0° cent. sous la pression normale. Or un pound vaut 453,6 grammes, dont le volume à 0° cent. et sous la pression normale est de 5.040.000 cent. cubes. D'autre part 1 cubic inch vaut 16 cent. cubes ; le volume d'un pound d'hydrogène est donc de 315.000 cubic inch. Dans ce système d'unités R_1 prend donc la valeur

$$R_1 = 2 \times 315.000 \times 540 \times 10^{-4} = 34.000$$

Tableau III

VALEURS DE R_1 SUIVANT LES UNITÉS EMPLOYÉES

Unités employées	Valeurs de $R_1 = 2\Sigma R$
Mètre, gramme-poids, $\frac{\text{gramme-poids}}{\text{mètre}^2}$	$37860 \times 0{,}022222 = 841$
Mètre, kilogramme-poids, $\frac{\text{kgram.-poids}}{\text{mètre}^2}$	$37{,}860 \times 22{,}222 = 841$
Centimètre, kilogramme-poids, $\frac{\text{kgr.-poids}}{\text{cent.}^2}$	$22.222 \times 10^3 \times 379 \times 10^{-5} = 84 \times 10^3$
Centimètre, gramme-masse, $\frac{\text{dyne}}{\text{cent.}^2}$	$22.222 \times 3713 = 825 \times 10^5$
Inch, pound, pound per square inch	$2 \times 315.000 \times 540 \times 10^{-4} = 34 \times 10^3$

Considérons maintenant la formule (16).

On donne au quotient

$$n = \frac{M}{\pi}$$

le nom de *Nombre de molécules du gaz contenues dans la masse* **M**.

Avec cette nouvelle notation, la formule (16) devient

$$PV = nR_1T \tag{17}$$

On en déduit

$$V = \frac{R_1T}{P} \times n$$

ce qui, en langage ordinaire, se traduit par la proposition.

Le volume à une certaine température et sous une certaine pression d'une masse d'un gaz qui suit la loi de Mariotte ne dépend que du nombre des molécules de ce gaz contenues dans la masse considérée.

Enfin si on pose

$$R_2 = \frac{R_1}{\pi} = \frac{2\Sigma R}{\pi} = R_\sigma = \frac{\Pi\sigma}{273} \tag{18}$$

la loi de Mariotte est représentée par l'équation

$$PV = MR_2T \tag{19}$$

Le coefficient R_2 de cette formule dépend maintenant de la nature du gaz et des unités mécaniques employées.

En prenant comme unités le mètre, le kilogramme-poids et le $\frac{\text{kilogramme-poids}}{\text{mètre}^2}$, on obtient pour divers gaz le tableau suivant.

TABLEAU IV. — VALEURS POUR DIVERS GAZ DU COEFFICIENT R_2

	AIR	AZOTE	OXYGÈNE	HYDROGÈNE	VAPEUR D'EAU	OXYDE DE CARBONE	ACIDE CARBONIQUE	GAZ AMMONIAC
Poids moléculaire π.	28,8	$Az^2 = 28$	$O^2 = 32$	$H^2 = 2$	$H^2O = 18$	$CO = 28$	$CO^2 = 44$	$AzH^3 = 17$
Poids de 1 mètre cube de gaz à 0° cent. et à II = 10.333 kg. par mètre carré. . . kgrammes	1,293	1,256	1,429	0,0896	0,804	1,256	1,977	0,7621
Volume σ de 1 kg. de gaz à 0° cent. et à II = 10.333 kg. par mètre carré. . . . mètres cubes	0,7733	0,796	0,699	11,111	1,244	0,796	0,506	1,312
$R_2 = \frac{R_1}{\pi} = \frac{2\Sigma R}{\pi} = R\sigma = \frac{\Pi\sigma}{273}$	29,261	30,131	26,459	420,5	46,72	30,131	19,154	49,47

7. — **Isothermes.** — La loi de Mariotte exprime la relation qui existe entre le volume d'une masse gazeuse et la pression qu'elle supporte, lorsque la température est maintenue constante.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires ; sur l'axe des abscisses, portons des longueurs proportionnelles aux volumes occupés par la masse de gaz ; sur l'axe des ordonnées portons des longueurs proportionnelles aux pressions correspondantes calculées au

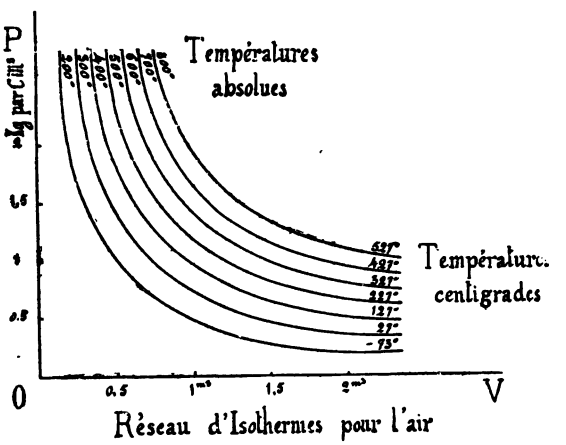


FIG. 1

moyen de l'une des formules (12) à (19) que nous venons de donner.

Nous obtenons ainsi une courbe que l'on désigne sous le nom d'*Isotherme* ou de *Ligne Isothermique* du gaz étudié, relative à la température considérée.

Dans le cas actuel, pour les gaz qui suivent la loi de Mariotte, cette ligne est une *Hyperbole Equilatère* admettant pour asymptotes les axes de coordonnées. Pour les gaz réels éloignés de leur point de liquéfac-

tion, une isotherme a la forme générale d'une hyperbole équilatère.

La *fig.* 1 représente un réseau d'isothermes pour l'air; elle montre comment les isothermes se déplacent quand la température varie.

8. — **Travail produit pendant une modification isothermique d'un gaz.** — Considérons une masse **M** de gaz qui occupe le volume **V** sous la pression **P**. Le travail extérieur produit par cette masse gazeuse dont le volume varie de la quantité **dV** a pour expression *si la température* **T** *reste constante,* c'est-à-dire si la modification considérée est *isothermique.*

$$\mathbf{PdV}$$

Lorque le volume varie de la valeur V_0 à la valeur V_1, le travail extérieur produit est

$$\mathcal{T}_e = \int_{V_0}^{V_1} \mathbf{PdV} \qquad (20)$$

Or la formule (12) donne

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{MR\sigma T}}{\mathbf{V}}$$

d'où

$$\mathcal{T}_e = \mathbf{MR\sigma T} \int_{V_0}^{V_1} \frac{\mathbf{dV}}{\mathbf{V}} = \mathbf{MR\sigma T} \text{ log. nép. } \frac{\mathbf{V_1}}{\mathbf{V_0}}$$

ou, en passant aux logarithmes vulgaires,

$$\mathcal{T}_e = \mathbf{MR\sigma T} \frac{\text{log. vulg. } \frac{\mathbf{V_1}}{\mathbf{V_0}}}{\text{log. vulg. } \mathbf{e}} = \mathbf{MR\sigma T} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{0{,}4343}} \text{log. vulg. } \frac{\mathbf{V_1}}{\mathbf{V_0}}$$

d'où finalement

$$(21)\quad \mathcal{C}_e = 2{,}3026\, MR\sigma T \log.\text{vulg.}\frac{V_1}{V_0}$$

9. — **Mélange de gaz.** — Considérons un mélange homogène de gaz dont les poids moléculaires sont π_1, π_2.....

La pression de ce mélange est égale à la somme des pressions partielles des gaz mélangés, chacun d'eux étant considéré comme occupant le volume total du mélange.

Si M_1, M_2, ... sont les masses des gaz mélangés ;

V_1, V_2, ... les volumes que ces masses de gaz occuperaient, la température absolue T, sous des pressions égales à P_1, P_2, ... ;

V, le volume occupé par le mélange des gaz sous la pression P ;

la loi précédente s'exprime par la relation

$$(22)\quad PV = P_1V_1 + P_2V_2 + \ldots.$$

Mais, d'après la loi de Mariotte, on a

$$P_1V_1 = M_1 \frac{R_1}{\pi_1} T$$

$$P_2V_2 = M_2 \frac{R_2}{\pi_2} T$$

d'où, en portant dans l'équation (22), on trouve

$$(23)\quad PV = R_1^{\top}\left[\frac{M_1}{\pi_1} + \frac{M_2}{\pi_2} + \ldots.\right]$$

ou, en introduisant les nombres de molécules contenues dans les masses M_1, M_2, ... c'est-à-dire

$$n_1 = \frac{M_1}{\pi_1} \qquad n_2 = \frac{M_2}{\pi_2}$$

on obtient la formule

$$(24) \qquad PV = R_1 T\,(n_1 + n_2 + \ldots.)$$

Enfin si n est le nombre total de molécules contenues dans le mélange gazeux, nous avons

$$n = n_1 + n_2 + \ldots.$$

et l'équation (24) devient

$$(25) \qquad PV = nR_1 T$$

Elle affecte donc la même forme que pour un gaz unique.

Posons

$$(26) \qquad \frac{M_1 + M_2 + \ldots.}{\pi} = \frac{M_1}{\pi_1} + \frac{M_2}{\pi_2} + \ldots.$$

La quantité π déterminée par la relation

$$\pi = \frac{M_1 + M_2 + \ldots.}{\frac{M_1}{\pi_1} + \frac{M_2}{\pi_2} + \ldots.}$$

est d'après la définition donnée plus haut, *le poids moléculaire du mélange.*

En effet la masse de l'unité de volume du mélange à 0^0 cent. et sous la pression normale Π est, d'après la formule (23),

$$\frac{M_1 + M_2 + \ldots.}{\frac{R_1}{\Pi} \times 273 \left[\frac{M_1}{\pi_1} + \frac{M_2}{\pi_2} + \ldots. \right]}$$

et la masse du mélange qui occupe le volume 2Σ de 2 unités de masse d'hydrogène est

$$\frac{2\Sigma(M_1 + M_2 + \ldots.)}{\frac{R_1}{\Pi} \times 273 \left[\frac{M_1}{\pi_2} + \frac{M_2}{\pi_2} + \ldots.\right]}$$

ou, en remarquant que $R_1 = 2\Sigma \frac{\Pi}{273}$, on trouve que cette dernière expression est égale à π.

Par exemple, pour l'air atmosphérique, on a

$$\pi_1 = O^2 = 32 \qquad \pi_2 = Az^2 = 28$$

$$\frac{M_1}{M_2} = 0{,}3$$

Le poids moléculaire est donc

$$\pi = \frac{0{,}3 + 1}{\frac{0{,}3}{32} + \frac{1}{28}} = 28{,}8.$$

§ 2. — Détente d'un Gaz dans le vide.

1. — **Observation de Gay-Lussac.** — Les gaz qui suivent approximativement la loi de Mariotte suivent aussi d'une manière approchée une autre loi qui découle d'une ancienne expérience de Gay-Lussac, reprise ensuite par Regnault, par W. Thomson et par Joule.

Deux récipients R et R′ (*fig.* 2) l'un de volume V, l'autre de volume V′ sont plongés dans un calorimètre; une tubulure munie d'un robinet r permet de les mettre en communication l'un avec l'autre.

Au début de l'expérience, le robinet **r** est fermé, le récipient **R** est plein de gaz, le récipient **R'** est vide ; l'eau du calorimètre a une certaine température.

On ouvre le robinet **r** ; une partie du gaz qui remplissait le récipient **R** se précipite dans le récipient **R'**.

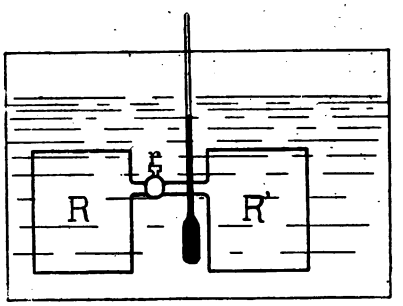


FIG. 2

A la fin de l'expérience, les deux récipients **R** et **R'** sont remplis d'un gaz de même densité.

On constate que l'eau du calorimètre a repris sa température initiale.

2. — **Conséquence de l'observation précédente. — L'Energie interne d'un gaz est une fonction de la température seule.** — Appliquons à cette modification le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.

Rappelons d'abord que l'égalité qui exprime ce principe est

$$EQ - \mathcal{C}_0 = W_1 - W_0 + E(U_1 - U_0)$$

dans laquelle

Q est la quantité de chaleur absorbée par le système passant, au moyen d'une certaine modification, de l'état **0** à l'état **1** ;

$\mathcal{C}_0$ est le travail produit par le système durant cette modification ;

W_1 et W_0 sont les forces vives du système dans les états **1** et **0** ;

U_1 et U_0 sont les valeurs de l'énergie interne dans les états **1** et **0**.

Le système qui se transforme est constitué dans l'expérience actuelle de Gay-Lussac, *par les deux récipients* R et R' *et le gaz qu'ils renferment*.

Au début de la modification, comme à la fin, ce système est immobile ; sa force vive est nulle.

$$W_1 = 0 \qquad W_0 = 0$$

Le système gardant un volume invariable, le travail extérieur produit par lui est nul.

$$\mathcal{E}_e = 0$$

Enfin puisque l'eau du calorimètre a repris sa température initiale, le système considéré n'a ni dégagé ni absorbé de chaleur.

$$Q = 0$$

Dès lors le principe de l'équivalence nous donne

$$U_0 = U_1$$

La valeur initiale de l'énergie interne du système étudié est égale à sa valeur finale.

Or le système étudié se compose de deux parties : la matière qui forme les parois des récipients et le gaz que ces récipients renferment. La matière qui forme les récipients n'a subi aucune modification en sorte que son énergie interne n'a pas changé. Donc l'énergie interne du gaz doit avoir la même valeur au début et à la fin de la modification considérée. Or ce gaz a subi un changement ; sa température, il est vrai, est la même au

commencement et à la fin de la modification ; mais son volume qui était **V** est devenu **V + V'**. Nous sommes ainsi conduits à énoncer la loi suivante :

Si l'on fait varier le volume occupé par une masse gazeuse, tout en maintenant sa température invariable, l'énergie interne de cette masse de gaz ne change pas de valeur.

On peut donner à cette loi une autre formequi est la suivante.

L'état de la masse gazeuse peut être considéré comme déterminé à chaque instant par son volume **V** et sa température **T** ; en effet, lorsqu'on connaît ces deux grandeurs, la loi de Mariotte donne la pression supportée par cette masse. L'énergie interne de la masse gazeuse étudiée est donc à priori, une fonction du volume **V** et de la température **T**. Or nous venons de voir que l'énergie interne ne varie pas, lorsque laissant la température constante, on fait varier le volume de la masse de gaz. La loi précédente peut donc s'énoncer

L'énergie interne d'une masse de gaz est une fonction de la température seule.

3. — **Gaz parfaits.** — Cette loi présente les mêmes caractères que la loi de Mariotte ; aucun gaz ne lui obéit en toute rigueur ; mais certains gaz, pris dans des conditions convenables, lui obéissent très sensiblement et ces gaz sont précisément ceux qui suivent sensiblement la loi de Mariotte ; tels sont dans les conditions ordinaires de température et de pression, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'oxyde azo-

tique ; on donne à ces gaz le nom de *gaz voisins de l'état parfait*, en réservant le nom de *gaz parfait* à un gaz idéal qui obéirait exactement aux deux lois précédentes.

Bien qu'il n'existe pas plus de gaz parfait qu'il n'existe de solide invariable, l'étude des gaz parfaits en Thermodynamique est aussi légitime et aussi utile que l'étude des solides invariables en mécanique ; elle fournit une image simplifiée et approchée il est vrai, mais dans tous les cas que l'ingénieur doit examiner, pratiquement suffisante, des gaz réels.

§ 3. — Les deux chaleurs spécifiques des gaz.

1. — **Chaleur spécifique sous volume constant. Energie interne d'un gaz parfait.** — Portons un gaz de la température t_0 à la température t_1 en le maintenant dans un récipient de volume **V**. Soit **M** la masse de ce gaz, *exprimée en grammes*. Il absorbe, durant la modification considérée, une quantité de chaleur dont nous désignerons par **Q** la valeur en calories-grammes ou petites calories ; toutes choses égales d'ailleurs, **Q** est proportionnel à **M**.

Le rapport

$$c_v = \frac{Q}{M(t_1 - t_0)} \qquad (27)$$

est, par définition, la valeur moyenne, entre les tem-

pératures t_0 et t_1, de la *chaleur spécifique sous volume constant* du gaz considéré.

A la modification considérée de la masse gazeuse appliquons l'égalité qui exprime le principe de l'équivalence entre le travail et la chaleur.

Le gaz, gardant un volume invariable, ne produit aucun travail extérieur ; $\mathfrak{T}_e = 0$.

Le gaz est immobile au commencement et à la fin de la modification, en sorte que $W_1 = 0$, $W_0 = 0$.

La quantité Q de chaleur absorbée est

$$Q = Mc_v(t_1 - t_0)$$

Le principe de l'équivalence donne donc

$$(28) \qquad Mc_v(t_1 - t_0) = U_1 - U_0$$

On pourrait échauffer le même gaz, entre les mêmes limites de température, mais en le maintenant sous un volume V' différent de V. D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, si le gaz est un gaz parfait, les valeurs de U_1 et de U_0 n'en éprouveraient aucun changement ; il en serait de même de c_v.

La valeur moyenne entre deux températures données de la chaleur spécifique sous volume constant d'un gaz parfait ne dépend pas de la valeur de ce volume sous lequel le gaz est maintenu.

Si nous supposons les températures t_0 et t_1 lues sur un thermomètre construit avec un gaz sensiblement parfait, nous aurons

$$t_1 - t_0 = T_1 - T_0$$

et l'égalité (28) deviendra

$$(29) \qquad U_1 = U_0 + Mc_vT_1 - Mc_vT_0$$

2. — **Chaleur spécifique sous pression constante. Relation de Robert Mayer.** — Prenons maintenant la même masse **M** du même gaz, *toujours exprimée en grammes* ; en équilibre à la température t_0, sous une certaine pression **P**, elle occupe un certain volume V_0 ; en équilibre à la température t_1 et sous la même pression **P**, elle occupe un volume V_1. En s'échauffant ainsi, sous pression constante, de la température t_0 à la température t_1, elle absorbe une certaine quantité de chaleur Q_1.

Par définition le rapport

$$\frac{Q_1}{M(t_1 - t_0)} = c_p \tag{30}$$

est la valeur moyenne, entre les températures t_0 et t_1, de la *chaleur spécifique sous pression constante* du gaz considéré.

A la modification précédente appliquons l'égalité qui exprime le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.

La force vive du gaz est nulle au début et à la fin de la modification :

$$W_1 = 0 \qquad W_0 = 0$$

La pression étant maintenue constante, le travail externe est donné par l'égalité

$$\mathcal{C}_e = \int_{V_0}^{V_1} P\,dV = P(V_1 - V_0)$$

La quantité de chaleur absorbée est

$$Mc_p(t_1 - t_0)$$

Le principe de l'équivalence donne donc

$$EMc_p(t_1 - t_0) - P(V_1 - V_0) = E(U_1 - U_0).$$

Cette égalité est générale.

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'un gaz voisin de l'état parfait ; la valeur de l'énergie interne à une température donnée est invariable ; si donc les températures t_0 et t_1 sont les mêmes dans l'égalité précédente que dans l'égalité (28), les valeurs U_0 et U_1 seront aussi les mêmes dans ces deux égalités dont la comparaison donnera

$$M(c_p - c_v)(t_1 - t_0) = \frac{P}{E}(V_1 - V_0)$$

Supposons la température lue sur un thermomètre à gaz sensiblement parfait, nous aurons

$$t_1 - t_0 = T_1 - T_0$$

T_0 et T_1 étant les températures absolues qui correspondent aux températures centigrades t_0 et t_1. Dès lors, l'égalité précédente deviendra

$$(31) \quad M(c_p - c_v)(T_1 - T_0) = \frac{P}{E}(V_1 - V_0)$$

D'autre part, la loi de Mariotte donne

$$\frac{PV_1}{T_1} = \frac{PV_0}{T_0} = MR\sigma$$

Moyennant ces relations, l'égalité (31) devient

$$(32) \qquad c_p - c_v = \frac{R\sigma}{E}$$

C'est *la relation de Robert Mayer* donnée par l'illustre médecin de Heilbronn à l'origine de la Thermodynamique et dont nous allons rencontrer de multiples applications.

Le rapport $\frac{R}{E}$ qui est le même pour tous les gaz dépend des unités employées pour exprimer les pressions et les quantités de chaleur. On calcule facilement sa valeur en se servant des valeurs de **R** données par le tableau II de ce Tome et le tableau II. B de la page 41 du Tome I de cette Thermodynamique.

Exercice I. — Calculer la valeur du rapport $\frac{R}{E}$ dans le cas où l'unité de quantité de chaleur est la petite calorie et l'unité de pression la dyne par centimètre carré.

D'après le tableau II, l'unité de pression étant la dyne par centimètre carré, la valeur de **R** est égale à **3713** ; avec les mêmes unités et avec la petite calorie, la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur est 424×10^5. On a donc pour $\frac{R}{E}$ la valeur

$$\frac{R}{E} = \frac{3713}{424 \times 10^5} = 875 \times 10^{-7}$$

Par un calcul analogue, on verrait facilement que dans le système [Mètre, gramme-poids, petite calorie] $\frac{R}{E}$ a la valeur $\frac{37860}{424} = 89{,}3$ et dans le système [Mètre, kilogramme-poids, grande calorie] $\frac{37{,}86}{424} = 0{,}0893$.

Exercice II. — La chaleur spécifique sous pression constante de l'air c_p est égale à **0,237** ; à quoi est égale la chaleur spécifique sous volume constant c_v ?

Le volume σ occupé par **1** gramme d'air à **0°** cent. et sous la pression normale est en mètres cubes $\mathbf{0^{m3},000773}$; d'autre part dans le système [mètre, gramme-poids, petite calorie] la valeur de $\frac{R}{E}$ est **89,3.** La formule (32) donne

$$c_v = 0{,}237 - 89{,}3 \times 0{,}000773 = 0{,}167$$

3. — **Influence de la pression sur la chaleur spécifique à pression constante. Expériences de M. Witkowski sur l'air, de M. Joly sur l'anhydride carbonique.** — Nous savons que, pour un gaz voisin de l'état parfait, la chaleur spécifique sous volume constant c_v ne dépend pas du volume sous lequel on chauffe le gaz. La relation de Robert Mayer nous enseigne que la différence $(c_p - c_v)$ a, pour un gaz donné voisin de l'état parfait, une valeur absolument déterminée. Dès lors puisque, pour un gaz donné voisin de l'état parfait, la valeur de c_v ne peut dépendre que des températures t_0 et t_1, il en est de même de la valeur de c_p. D'où cette proposition

La chaleur spécifique sous pression constante d'un gaz parfait donné ne dépend pas de la valeur de la pression constante sous laquelle on échauffe ce gaz.

Cette loi cesse d'être vraie lorsque le gaz étudié s'éloigne des conditions dans lesquelles on peut le considérer comme voisin de l'état parfait.

M. Witkowski (1) a déterminé expérimentalement

1. Witkowski. — Bulletin International de l'Académie de Cracovie. Années 1891 et 1895.

la chaleur spécifique sous pression constante de l'air atmosphérique à des températures comprises entre — **140°** Cent. et **0°** Cent. sous des pressions qui ont varié de **10** atmosphères à **70** atmosphères.

Voici quels sont les résultats obtenus.

TABLEAU V

EXPÉRIENCES DE M. WITKOWSKI SUR L'AIR

PRESSIONS	TEMPÉRATURES				
	— 140°	— 130°	— 120°	— 100°	— 50°
10 atmosphères	0,408	0,302	0,272	0,258	0,244
20 —	0,640	0,397	0,322	0,283	0,252
30 —	0,993	0,536	0,389	0,309	0,262
40 —	2,607	0,873	0,479	0,334	0,274
50 —		1,826	0,614	0,363	0,286
60 —		1,905	0,802	0,408	0,300
70 —		1,855	0,777	0,469	0,312

Ces nombres montrent qu'à une même température la chaleur spécifique sous pression constante de l'air va en augmentant avec la pression ; cette augmentation est d'autant plus marquée que la température est plus basse.

Or, en abaissant la température et en augmentant la pression, on s'approche des conditions dans lesquelles l'air se liquéfie, de celles dans lesquelles le fluide étudié très éloigné de l'état de gaz parfait est voisin de

l'état de vapeur ; en un mot, on s'approche des conditions de l'*état critique* du gaz.

Ces expériences sont donc la vérification du théorème suivant démontré par M. Duhem (1).

La chaleur spécifique sous pression constante d'un gaz croît au-delà de toute limite lorsqu'on tend vers les conditions de l'état critique de ce gaz.

M. Linde (2) a proposé de représenter les expériences de M. Witkowski par la formule empirique suivante qui peut être utile dans la théorie des machines frigorifiques

$$(33)\quad c_p = 0{,}237\left[1 - \frac{61710\,P}{T^3}\right]^{-\frac{2}{3}}$$

dans laquelle **T** est la température absolue et **P** la pression en atmosphères [**10.333** kilogrammes par mètre carré].

Des expériences effectuées par M. Joly (3) sur l'acide carbonique entre **0°** et **100°** Cent. et dans des limites de pression relativement étendues, **100** atmosphères, M. Amagat (4) a pu déduire les variations de la chaleur spécifique à pression constante c_p à la température de **50°** Cent. sous des pressions variant de **50** à **100** atmosphères. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

---

1. P. Duhem. — Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondé sur la Thermodynamique. — Tome II, p. 205. (Paris. Hermann. 1898).

2. Linde. — Ueber die Veränderlichkeit der specifischen Wärme der Gase. — (Sitzungsberichte der mathem. physik. Classe der kaiserl. bayerisch. Akademie der Wissenschaften. Bd. xxvii — 1897 — Heft 3).

3. Joly. — Philosophical Transactions. Vol. 181, A; 1891 ; — vol. 185, A ; 1894.

4. Amagat. — Comptes Rendus. T. 121, p. 863 ; 1895.

TABLEAU VI

INFLUENCE DE LA PRESSION

Sur les Chaleurs spécifiques de l'Acide carbonique

(Température moyenne : 50° Cent.)

PRESSIONS	c_p	c_v	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
50 Atmosphères	**0,3271**	**0,1918**	**1,705**
60 —	**0,3825**	**0,2010**	**1,903**
70 —	**0,4963**	**0,2132**	**2,327**
80 —	**0,6866**	**0,2303**	**2,991**
90 —	**0,9550**	**0,2585**	**3,308**
100 —	**1,4161**	**0,3056**	**4,633**

Ces nombres montrent pour l'acide carbonique un accroissement bien net de la chaleur spécifique sous pression constante avec la pression, la température restant constante.

4. — **Influence de la pression sur la chaleur spécifique à volume constant et sur le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz.** — Ce tableau met également en évidence un accroissement de la chaleur spécifique sous volume constant c_v avec la pression, la température restant constante. Mais ces variations de c_v sont beaucoup moins considérables que les variations correspondantes de c_p. Il en résulte que *le rapport*

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

des deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant va en croissant, à température constante, avec la pression.

M. Witkowski a été conduit à des résultats analogues dans les expériences dont nous avons parlé plus haut.

Les valeurs de c_v obtenues par ce savant sont liées à la pression, évaluée en atmosphères, par les formules suivantes :

à — 140°	Cent.	$c_v = 0{,}169 + 0{,}0135\ (P - 1)$
— 135°	—	$c_v = 0{,}169 + 0{,}00722\ (P - 1)$
— 130°	—	$c_v = 0{,}169 + 0{,}00432\ (P - 1)$
— 103°,5	—	$c_v = 0{,}169 + 0{,}00056\ (P - 1)$
— 78°,5	—	$c_v = 0{,}169 + 0{,}00038\ (P - 1)$
— 35°	—	$c_v = 0{,}169 + 0{,}00024\ (P - 1)$
— 0°	—	$c_v = 0{,}169 + 0{,}00008\ (P - 1)$

Ces formules montrent que la chaleur spécifique sous volume constant va, elle aussi, en croissant d'autant plus vite avec la pression que la température est plus basse ou que l'on se rapproche plus des conditions de l'état critique.

Cependant les variations de c_v sont beaucoup moins grandes que celles de c_p, ce qui justifie le théorème suivant dû à M. Duhem

La chaleur spécifique sous volume constant d'un gaz tend vers une limite finie lorsqu'on s'approche des conditions de l'état critique.

Il résulte immédiatement de cette proposition et de la proposition analogue que nous avons énoncée plus haut que

Le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ *des deux chaleurs spécifiques croît indéfiniment lorsqu'on tend vers les conditions de l'état critique.*

La vérification expérimentale de ce dernier théorème résulte du tableau suivant tiré du Mémoire de M. Witkowski. Dans ce tableau le rapport $\rho = \frac{\sigma}{v}$ est le rapport du volume σ de l'unité de masse du gaz à 0° cent. et sous la pression normale au volume **v** de cette même masse sous la pression **P** et à la température **T** ; à une même température **T**, les diverses valeurs de ce rapport permettent de repérer les diverses valeurs de la pression supportée par la masse gazeuse.

TABLEAU VII

VALEURS DU RAPPORT DES DEUX CHALEURS SPÉCIFIQUES DE L'AIR

(*Expériences de M. Witkowski*).

TEMPÉRATURES	VALEURS DE ρ						
	10	20	30	50	60	80	100
0° C.	1,42	1,43	1,44	1,51	1,53	1,55	1,60
— 20°	1,42	1,43	1,45	1,51	1,53	1,55	1,61
— 40°	1,42	1,43	1,46	1,53	1,55	1,57	1,65
— 60°	1,42	1,44	1,49	1,55	1,58	1,61	1,72
— 80°	1,42	1,45	1,50	1,58	1,64	1,69	1,85
— 100°	1,44	1,47	1,53	1,63	1,71	1,80	2,10
— 120°	1,45	1,49	1,56	1,67	1,79	1,92	»
— 140°	1,38	1,41	1,46	1,50	1,54	1,70	1,80

On voit que, conformément aux indications de la théorie, le rapport γ croît rapidement lorsqu'on s'approche des conditions de l'état critique.

5. — **Influence de la température sur les chaleurs spécifiques des gaz. Loi de Clausius.** — Les résultats des expériences dont nous venons de parler montrent déjà qu'à pression constante les variations de température influent peu sur les variations des chaleurs spécifiques des gaz quand on se trouve aux basses températures loin des conditions de l'état critique.

En est-il de même aux températures élevées ?

Regnault a mesuré, sous la pression constante de l'atmosphère, les chaleurs spécifiques moyennes de divers gaz, entre différentes températures.

L'air a donné les nombres suivants

Entre $t_0 = -30°$ C. et	$t_1 = +10°$ C.	$c_p = 0{,}23771$
$0°$	$100°$	$0{,}23741$
$0°$	$200°$	$0{,}23751$

D'autre part, dans le Mémoire auquel nous avons emprunté de nombreux résultats, M. Witkowski indique qu'il a trouvé pour le même gaz à la même pression (1 Atmosphère)

Entre $t_0 = +20°$ C. et	$t_1 = +98°$ C.	$c_p = 0{,}2372$
$-77°$	$+16°$	$0{,}2374$
$-102°$	$+17°$	$0{,}2372$
$-170°$	$+18°$	$0{,}2427$

D'où on déduit cette proposition

Sous la pression de l'atmosphère, entre $-100°$ et $+200°$ C., la chaleur spécifique sous pression cons-

tante de l'air est indépendante de la température et égale à **0,237**.

D'autre part, la chaleur spécifique moyenne de l'hydrogène, sous la pression de l'atmosphère, est la même entre **0°** et **200°** qu'entre **— 30°** et **+ 10°**.

Ces observations, jointes à la relation de Robert Mayer, nous conduisent à la loi suivante, que nous nommerons *Loi de Clausius*

La chaleur spécifique sous pression constante et la la chaleur spécifique sous volume constant ont, pour un gaz donné voisin de l'état parfait, des valeurs entièrement déterminées.

Les gaz qui suivent sensiblement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac gardent-ils des chaleurs spécifiques sensiblement indépendantes de la température lorsqu'on donne à celle-ci des valeurs notablement plus élevées que celles qui limitent les observations de Regnault ? MM. Mallard et Le Châtelier l'ont nié. Mais, comme le fait remarquer M. Duhem (1), les expériences sur lesquelles ils ont fondé cette conclusion, expériences qui consistent à déterminer la pression développée par une combinaison explosive effectuée en un vase clos, supposent essentiellement que le composé formé ne subit aucune dissociation à la température produite par l'explosion ; elles supposent, par exemple, que la dissociation de l'acide carbonique ne commence qu'à **1800°** cent., que la vapeur d'eau ne présente aucune dissociation appréciable jusqu'à la

1. P. Duhem. — *Traité élémentaire de Mécanique chimique* fondé sur la Thermodynamiqe. — T. 1, p. 133 (Paris, Hermann, 1897).

température de **3.350°** cent. ; or, ces hypothèses sont en contradiction avec les expériences diverses de H. Sainte-Claire-Deville.

Les chaleurs spécifiques déterminées dans les expériences diverses de MM. Mallard et Le Châtelier sont des chaleurs spécifiques qui dépendent essentiellement de la composition du mélange gazeux étudié c'est-à-dire du degré de dissociation de l'acide carbonique ou de la vapeur d'eau. Pour pouvoir des variations observées pour les chaleurs spécifiques du mélange conclure aux variations réelles des chaleurs spécifiques de l'air, de l'azote, de l'oxygène, ..., il faudrait connaître la loi de dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau en fonction de la température. Or cette loi nous est inconnue.

Il semble donc plus exact d'adopter la loi de Clausius pour les gaz tels que l'air, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote.

Il n'en est plus de même des gaz qui ne suivent pas les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ainsi l'acide carbonique qui s'écarte d'une manière notable de ces deux lois s'écarte aussi d'une manière notable de la loi de Clausius ; Regnault a trouvé que la chaleur spécifique moyenne de ce gaz, sous la pression de l'atmosphère, avait les valeurs suivantes

Entre	**— 30°C** et **+ 10°**	$C_p = 0{,}18427$
	+ 10° et **+ 100°**.....	**0,20246**
	+ 10° et **+ 210°**.....	**0,21692**

Nous admettrons comme *approchées à un degré que nous ignorons actuellement* les formules suivantes qui

donnent, en fonction de la température, les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

$$\text{Vapeur d'eau} \ldots\ldots \begin{cases} c_v = 0{,}312 + 0{,}000364\,t = 0{,}213 + 0{,}000364\,T \\ c_p = 0{,}421 + 0{,}000364\,t = 0{,}322 + 0{,}000364\,T \end{cases}$$

$$\text{Acide carbonique} \ldots \begin{cases} c_v = 0{,}142 + 0{,}000167\,t = 0{,}096 + 0{,}000167\,T \\ c_p = 0{,}187 + 0{,}000167\,t = 0{,}141 + 0{,}000167\,T \end{cases}$$

Pour les gaz voisins de l'état parfait, nous adopterons les valeurs suivantes de c_p et c_v.

TABLEAU VIII

VALEURS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES POUR DIVERS GAZ

Voisins de l'état parfait

	c_p	c_v
Air atmosphérique	0,237	0,169
Oxygène	0,217	0,154
Hydrogène	3,409	2,418
Azote	0,244	0,173
Oxyde de Carbone (CO)	0,245	0,174

6. — **Loi de Delaroche et Bérard. — Gaz simples diatomiques et gaz composés formés sans condensation.** — Considérons divers gaz composés de poids moléculaires π_1, π_2, ..., par exemple de l'oxyde de carbone (**CO**), de l'acide chlorhydrique (**HCl**), de l'anhydride carbonique ($\mathbf{CO^2}$), etc.. .. Désignons par **p** la plus petite masse d'un corps **A** qui se trouve contenue dans ces masses π_1, π_2, ..., et par π le poids moléculaire de ce corps **A**, on a

$$\pi = \lambda p \tag{34}$$

λ étant un nombre entier.

Ce nombre entier λ est ce que l'on appelle l'*atomicité* du corps **A**.

Ce corps est dit *Monoatomique*, *Diatomique*, *Triatomique*, ... si λ est égal à **1**, **2**, **3**, ...; ainsi l'oxygène, l'azote, l'hydrogène sont des corps diatomiques.

D'autre part, soit **M** la masse en grammes d'un gaz composé **C** formé par la combinaison de $\mathbf{m_1}$ grammes du gaz $\mathbf{A_1}$ avec $\mathbf{m_2}$ grammes du gaz $\mathbf{A_2}$. Désignons par **W**, $\mathbf{V_1}$, $\mathbf{V_2}$, les volumes des masses **M**, $\mathbf{m_1}$ et $\mathbf{m_2}$ dans les mêmes conditions de température et de pression. Si l'on a

$$W = V_1 + V_2$$

on dit que le composé **C** est *formé sans condensation*.

Le composé est au contraire *formé avec condensation* si l'on a

$$W < V_1 + V_2$$

La fraction de condensation est alors le rapport

$$\psi = \frac{V_1 + V_2 - W}{V_1 + V_2} \tag{35}$$

Delaroche et Bérard, puis Dulong et enfin Regnault, ont énoncé comme conséquence de l'expérience la loi suivante.

Pour tous les gaz simples diatomiques et pour tous les gaz composés formés sans condensation, voisins de l'état parfait, le rapport des deux chaleurs spécifiques a la même valeur voisine de **1,40**.

Voici quelques nombres qui vérifient cette loi.

Tableau IX

VALEURS DE $\frac{c_p}{c_v}$ POUR QUELQUES GAZ SIMPLES DIATOMIQUES

Et pour certains gaz composés formés sans condensation.

Gaz	$\frac{c_p}{c_v}$	Observations
Oxygène	**1,401**	Masson
	1,41	Cazin
Azote	**1,401**	Masson
	1,41	Cazin
Hydrogène	**1,376**	Masson
	1,41	Cazin
	1,3852	Rœntgen
	1,384	Maneuvrier
Oxyde de Carbone	**1,438**	Dulong
— —	**1,409**	Masson
— —	**1,41**	Cazin
— — à 0°	**1,40320**	Wüllner
— — à 100°	**1,39465**	id.
Oxyde Azotique	**1,390**	Masson
Acide Chlorhydrique	**1,398**	Muller
— — à 20°	**1,389**	Strecker
— — à 100°	**1,40**	Strecker

Lorsque les lois qui définissent l'état gazeux parfait cessent de donner sensiblement une représentation des propriétés d'un gaz, la loi de Delaroche et Bérard et les lois qui s'en déduisent cessent, elles aussi, de s'appliquer à ce gaz. Il y a plus : si l'on calcule le volume spécifique d'un gaz au voisinage des conditions de l'état critique par les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on commet une erreur qui peut être grande, mais qui demeure finie ; au contraire, comme la chaleur spécifique sous pression constante d'un gaz et le rapport des

deux chaleurs spécifiques sont infinis dans les conditions de l'état critique de ce gaz, on commettrait une *erreur infinie* en appliquant les lois précédentes.

Enfin ces lois *ne s'appliquent pas non plus aux gaz composés formés avec condensation.*

Au même degré d'approximation on peut énoncer la loi suivante

Pour tous les gaz simples diatomiques, voisins de l'état parfait, et pour tous les gaz composés formés sans condensation et voisins de l'état parfait, le produit du poids moléculaire par la chaleur spécifique sous pression constante a la même valeur.

$$(36) \qquad \pi c_p = \pi' c'_p = \text{Constante} = K$$

Voici quelques exemples, empruntés aux observations de Regnault, de l'exactitude de cette loi.

TABLEAU X

VALEURS DE $\pi \times c_p$

Pour les gaz simples diatomiques et les gaz composés formés sans condensation.

	VALEUR DE $\pi \times c_p$
1° *Gaz simples diatomiques*	
Oxygène	**3,4800**
Azote	**3,4112**
Hydrogène	**3,4128**
2° *Gaz composés formés sans condensation*	
Oxyde azotique (AzO)	**3,4800**
Oxyde de carbone (CO)	**3,4128**
Acide chlorhydrique (HCl)	**3,3744**

Si nous désignons par σ et σ' les volumes occupés respectivement, dans les conditions normales de température de pression, par **1** gramme de chacun des gaz **A** et **B**, la relation de Robert Mayer donne

$$\pi(c_p - c_v) = \frac{R}{E}\sigma\pi$$

$$\pi'(c'_p - c'_v) = \frac{R}{E}\sigma'\pi'$$

Mais, par définition même du poids moléculaire, on a la relation suivante dénommée souvent par les chimistes *Loi d'Avogadro et d'Ampère,*

$$\pi\sigma = \pi'\sigma' = 2\Sigma$$

On déduit alors de la relation (36) la suivante

$$(37) \quad \pi c_v = \pi' c'_v = \text{Constante} = K - \frac{2R\Sigma}{E}$$

La loi de Delaroche et Bérard s'applique également aux chaleurs spécifiques sous volume constant.

Enfin, la combinaison des deux relations (36) et (37) donne

$$(38) \quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{c'_p}{c'_v} = \text{Constante} = \frac{1}{1 - \frac{2R\Sigma}{KE}}$$

relation qui n'est autre que l'expression de la première loi de Delaroche et Bérard.

7. — Gaz composés formés avec condensation.

— Toutes ces lois ne sont plus vraies pour les gaz composés voisins de l'état parfait et formés avec condensation. Voici pour quelques gaz composés dont la

fraction de condensation est égale à **1/3** les valeurs du rapport $\frac{C_p}{C_v}$ des deux chaleurs spécifiques.

TABLEAU XI

VALEURS DU RAPPORT $\frac{C_p}{C_v}$

Pour des gaz dont la fraction de condensation est égale à **1/3**.

GAZ	VALEURS DE $\frac{C_p}{C_v}$	
Anhydride carbonique	**1,298**	Maneuvrier
Oyde Azoteux (Az^2O) à 0°	**1,3106**	Wüllner
— — 100°	**1,2723**	—
— —	**1,267**	Masson
— —	**1,285**	Cazin
Anhydride sulfureux.....	**1,262**	—
— —	**1,248**	Masson
Vapeur d'eau.....	**1,277**	De Lucchi
— —	**1,287**	Cohen

§ 4. — Chaleurs de combustion des mélanges gazeux.

1. — **Chaleurs de combustion sous pression constante et sous volume constant.** — Prenons 1 kilogramme d'un gaz combustible, par exemple 1 kilogramme de gaz d'éclairage de composition déterminée; mélangeons-le avec un nombre de kilogrammes

d'air nécessaire et suffisant pour produire la combustion complète. La quantité de chaleur dégagée dans cette combustion dépend des conditions dans lesquelles elle s'est produite.

Imaginons, en premier lieu, que durant la combustion, la température garde une valeur invariable **T** et la pression une valeur invariable **P**. Soit **L** le nombre de grandes calories, par exemple, dégagées dans l'acte de la combustion ; **L** se nomme la *chaleur de combustion du gaz combustible*, ici du gaz d'éclairage choisi, *sous la pression constante* **P**, *à la température* **T**.

Imaginons, en second lieu, que durant la combustion, la température garde une valeur invariable **T** et le volume une valeur invariable **V**. Soit λ le nombre de grandes calories, par exemple, dégagées dans l'acte de la combustion ; λ se nomme la *chaleur de combustion du gaz combustible sous le volume constant* **V** *à la température* **T**.

2. — **Relation entre les deux chaleurs de combustion.** — Cherchons une relation entre ces deux chaleurs de combustion.

Supposons que sous la pression **P** et à la température **T**, le mélange formé par le gaz combustible (1 kilogramme) et l'air occupe le volume V_0 et que le mélange formé par les produits de la combustion occupe le volume V_1. Si, à la température **T** et sous le volume V_0, le mélange de gaz combustible et d'air a l'énergie interne U_0 et si, sous le volume V_1, le mélange des

produits de la combustion a l'énergie interne U_1, nous aurons d'après le principe de l'équivalence,

$$-EL - P(V_1 - V_0) = E(U_1 - U_0)$$

D'autre part, désignons par u_1 l'énergie interne qu'aurait, à la température T, le mélange formé par les produits de la combustion pris sous le volume V_0. Le principe de l'équivalence donne

$$-E\lambda = E(u_1 - U_0)$$

puisque la combustion s'effectuant à volume constant, il n'y aura pas de travail produit.

En retranchant l'une de l'autre les deux équations précédentes, on trouve

$$(39) \quad L - \lambda = \frac{P}{E}(V_0 - V_1) + u_1 - U_1$$

Cette formule donne la différence qui existe, en général, entre la chaleur de combustion du gaz combustible étudié sous pression constante et sa chaleur de combustion sous volume constant. Cette différence dépend de la variation que subit l'énergie interne de la masse des produits de la combustion lorsque, sans faire varier la température T, on fait varier le volume de V_1 à V_0.

3. — **Cas où les produits de la combustion sont des gaz parfaits.** — En général, cette variation d'énergie est malaisée à connaître ; mais il est un cas où nous connaissons sa valeur ; c'est le cas où le mélange des produits de la combustion peut être considéré comme un gaz voisin de l'état parfait. Dans ce cas,

en effet, la loi de Gay-Lussac sur la variation de l'énergie interne d'une masse gazeuse dont le volume varie à température constante, donne

$$u_1 - U_1 = 0$$

et la formule (39) se réduit à

$$L - \lambda = \frac{P}{E}(V_0 - V_1) \tag{40}$$

Lorsque les produits de la combustion sont des gaz voisins de l'état parfait, l'excès de la chaleur de combustion sous pression constante sur la chaleur de combustion sous volume constant équivaut au travail externe changé de signe produit dans la combustion sous la pression constante considérée.

4. — **Influence de la température sur la chaleur de combustion.** — Nous verrons plus loin que *la distinction entre la chaleur de combustion sous pression constante* L *et la chaleur de combustion sous volume constant* λ, *essentielle au point de vue théorique a, en général, une minime importance pratique.*

Plus grande est l'importance pratique des remarques suivantes.

En définissant les chaleurs de combustion nous avons précisé la température à laquelle la combustion est censée accomplie. Cette indication est essentielle car les deux grandeurs L et λ varient en général avec la température et nous allons préciser les lois de ces variations.

Raisonnons, par exemple, sur la chaleur de combustion sous le volume constant V_0.

Prenons un mélange de 1 kilog. de gaz combustible et des M kilog. d'air nécessaires et suffisants pour qu'il y ait combustion complète ; soit T la température du mélange. À cette température T et sous le volume V_0, produisons la combustion ; le système *dégage* un nombre de grandes calories égal à λ. Portons ensuite les produits de la combustion de la température T à la température T' ; le système *absorbe* une quantité de chaleur

$$(M+1)\, c'_v\, (T'-T)$$

c'_v *étant la chaleur spécifique moyenne sous volume constant entre* T *et* T' *du mélange des produits de la combustion.* La quantité de chaleur *absorbée* dans la modification que nous venons de considérer a donc pour expression

$$-\lambda + (M+1)\, c'_v\, (T'-T)$$

Le principe de l'équivalence donne, en désignant par U_0 l'énergie interne du système dans l'état initial et par U_1 son énergie interne dans l'état final

$$(41) \quad -\lambda + c'_v\, (T'-T)\, (M+1) = U_1 - U_0$$

Prenons maintenant le mélange gaz combustible et d'air dans son état initial et, sous le volume V_0, portons-le de la température T à la température T' ; il *absorbe* une quantité de chaleur

$$(M+1)\, c_v\, (T'-T)$$

c_v *étant la chaleur spécifique moyenne entre* T *et* T' *de ce mélange combustible sous le volume constant* V_0.

Puis à la température constante T' et sous le volome V_0 produisons la combustion du mélange ; il y a *déga-*

gement de λ_1 calories. La quantité de chaleur absorbée dans cette seconde modification a pour expression

$$-\lambda_1 + c_v (T' - T) (M + 1)$$

Mais, dans les deux modifications que nous venons d'étudier, le système a un même état initial et un même état final ; le principe de l'équivalence appliqué à cette seconde modification donne l'équation

$$(42) \quad -\lambda_1 + c_v (T' - T) (M + 1) = U_1 - U_0$$

En retranchant membre à membre les équations (41) et (42) on trouve

$$(43) \quad \lambda_1 - \lambda = (M + 1) (T' - T) (c_v - c'_v)$$

Un raisonnement identique donnerait pour les variations de la chaleur de combustion sous pression constante avec la température

$$(44) \quad L_1 - L = (M + 1) (T' - T) (c_p - c'_p)$$

5. — **Pouvoir calorifique d'un gaz combustible.** — Dans la plupart des ouvrages qui traitent des moteurs à gaz, un gaz combustible est caractérisé, non par sa chaleur de combustion dans une masse d'air nécessaire et suffisante pour produire la combustion complète, mais par son *pouvoir calorifique.*

On distingue d'ailleurs souvent ce que l'on appelle le *Pouvoir Calorifique Supérieur* et le *Pouvoir Calorifique Inférieur.*

On appelle **Pouvoir Calorifique Supérieur** *d'un gaz combustible pris à une température donnée et brûlant dans une masse d'air nécessaire et suffisante pour produire la combustion complète, le nombre de*

grandes calories dégagées par **1** *mètre cube de gaz mesuré à* **0°** *cent. et sous une pression de* **10.333** *kilog. par mètre carré,* **la vapeur d'eau produite dans la combustion étant supposée entièrement condensée.**

Le Pouvoir Calorifique Inférieur ne diffère du précédent qu'en ce que *la vapeur d'eau produite dans la combustion est supposée non condensée.*

6. — Application au mélange de gaz d'éclairage et d'air.

Pour illustrer les formules précédentes nous allons calculer pour un certain mélange de *gaz d'éclairage et d'air* les diverses grandeurs qui entrent dans la détermination des *chaleurs de combustion et des pouvoirs calorifiques* d'un tel mélange.

Prenons un gaz d'éclairage dont la composition est la suivante.

Un mètre cube de ce gaz contient

Composition en volume du gaz d'éclairage étudié :

- $0^{m3},0715$ d'un carbure dont la formule C^4H^6 est telle que les exposants sont les moyennes des exposants des composés C^6H^6 (Benzène), C^3H^6 (Propylène), C^4H^8 (Butylène), C^2H^4 (Ethylène);
- $0^{m3},369$ de Méthane (CH^4);
- $0^{m3},4393$ d'Hydrogène;
- $0^{m3},0829$ d'Oxyde de Carbone;
- $0^{m3},0473$ d'Azote.

Par une méthode de calcul connue on obtient les nombres suivants.

Poids moléculaire		Densité par rapport à H	Poids de 1m3 à 0° c. et sous la pression normale.	Volume de 1 kilog
C^4H^6	54	27	$2^{kg},42$	$0^{mc},413$
CH^4	16	8	$0^{kg},716$	$1^{mc},400$
H^2	2	1	$0^{kg},0896$	$11^{mc},111$
CO	28	14	$1^{kg},256$	$0^{mc},796$
Az^2	28	14	$1^{kg},256$	$0^{mc},796$

Dès lors, d'après la composition donnée plus haut, 1^{m^3} de gaz d'éclairage pèse $0^{kg},627$.

1^{kg} de gaz d'éclairage a un volume de $1^{m^3},600$.

Il contient

Composition en poids du gaz d'éclairage étudié	$0^{kg},276$ de	C^4H^6
	$0^{kg},423$	CH^4
	$0^{kg},063$	H
	$0^{kg},166$	CO
	$0^{kg},072$	Az

7. — Cas de la combustion complète.

Formules :

$$C^4H^6 + 11O = 4CO^2 + 3H^2O$$
$$54 + 176 = 176 + 54 \quad \text{En poids}$$
$$2 + 11 \quad 8 + 6 \quad \text{En volume}$$

$$CH^4 + 4O = CO^2 + 2H^2O$$
$$16 + 64 = 44 + 36 \quad \text{En poids}$$
$$2 + 4 \quad 2 + 4 \quad \text{En volume}$$

$$2H + O = H^2O$$
$$2 + 16 = 18 \quad \text{En poids}$$
$$2 + 1 \quad 2 \quad \text{En volume}$$

$$CO + O = CO^2$$
$$28 + 16 = 44 \quad \text{En poids}$$
$$2 + 1 \quad 2 \quad \text{En volume}$$

On en déduit que

1 kg. de C^4H^6 avec $\frac{88}{27}$ kg. de O donne $\frac{88}{27}$ kg. de CO^2 et 1 kg. H^2O

1 » CH^4 » 4 » O » $\frac{11}{4}$ » CO^2 » $\frac{9}{4}$ » H^2O

1 » H » 8 » O » » » » 9 » H^2O

1 » CO » $\frac{4}{7}$ » O » $\frac{11}{7}$ » CO^2 » » »

ou bien que

1 m^3 de C^4H^6 avec 5,5 m^3 de O donne 4 m^3 de CO^2 et 3 m^3 H^2O

1 » » CH^4 » 2 » O » 1 » CO^2 2 »

1 » » H » 0,5 » O » » » » 1 »

1 » » CO » 0,5 » O » 1 » CO^2 » »

1 kilog. de gaz d'éclairage exige donc, pour être brûlé complètement, un poids d'oxygène

$$0{,}276 \times \frac{88}{27} + 0{,}423 \times 4 + 0{,}063 \times 8 + 0{,}166 \times \frac{4}{7}$$

et un poids d'air (100 kg. d'air contiennent 23 kg. d'oxygène et 77 kg. d'azote),

$$\frac{100}{23}\left[0{,}276 \times \frac{88}{27} + 0{,}423 \times 4 + 0{,}063 \times 8 + 0{,}166 \times \frac{4}{7}\right] = 13{,}88 \text{ kg}$$

dont le volume à 0° cent. et sous la pression normale est de 10 m³ 73.

Volume d'air nécessaire et suffisant pour brûler 1 kg. de gaz d'éclairage } 10 m³,73

Le volume d'air nécessaire et suffisant pour brûler 1 m³ de gaz est en remarquant que 100 m³ d'air contiennent 21 m³ d'oxygène

$$\frac{100}{21}\left[0{,}0715 \times 5{,}5 + 0{,}369 \times 2 + 0{,}4393 \times 0{,}4 + 0{,}0829 \times 0{,}5\right] = 6 \text{ m}^3{,}63$$

La combustion de 1 kg. de gaz mélangé à 13,88 kg. d'air donne 14,88 kg. de produits de la combustion dont la composition est la suivante

CO^2	$0{,}276 \times \frac{88}{27} + 0{,}423 \times \frac{11}{4} + 0{,}166 \times \frac{11}{7}$	=	2,326 kg.
H^2O	$0{,}276 + 0{,}423 \times \frac{9}{4} + 0{,}063 \times 9$	=	1,795
Az	$0{,}072 + 13{,}88 \times 0{,}77$	=	10,759
			14,880

Mais on a

	Poids moléculaire	Densité par rapport à H	Poids de 1 m³	Volume de 1 kilogramme
CO^2	44	22	1,977	0,506
H^2O	18	9	0,804	1,244

Le volume de 1 kgm. des produits de la combustion est

$$\frac{2{,}326 \times 0{,}506 + 1{,}795 \times 1{,}244 + 10{,}759 \times 0{,}796}{14{,}88} = 0 \text{ m}^3{,}808$$

Si on mélange **1** m³ de gaz avec **6** m³ **63** d'air, la combustion complète donne les volumes suivants pour les produits de la combustion

CO^2	$0{,}0715 \times 4 + 0{,}369 + 0{,}0829$	$= 0$ m³,74
H^2O	$0{,}0715 \times 3 + 0{,}369 \times 2 + 0{,}4393$	$= 1$ m³,29
Az	$0{,}0373 + 6{,}63 \times 0{,}79$	$= 5$ m³,27
		7 m³,30

Il y a eu condensation de $7{,}63 - 7{,}30 = 0{,}33$ ou 4,3 %.

Le poids de 1 m³ des gaz de la combustion est donc

$$\frac{0{,}74 \times 1{,}977 + 1{,}29 \times 0{,}804 + 5{,}27 \times 1{,}256}{7{,}3} = 1 \text{ kg. } 25$$

1 m³ des produits de la combustion pèse 1 kg. **25**
1 kg. des produits de la combustion a un volume **0** m³ **808**.

8. — Application à la formule (40).

Nous avons maintenant toutes les données nécessaires pour calculer les valeurs des quantités qui entrent dans la formule (40).

V_0 = volume du mélange formé par 1 kg. de gaz et 13,88 kg. d'air = **10** m³ **73** + **1** m³ **60** = **12** m³ **33**

V_1 = volume du mélange des produits de la combustion = **12** m³ **023**

$$V_0 - V_1 = 0 \text{ m}^3{,}307$$

$$P = 10.333 \qquad E = 424$$

$$L - \lambda = 7{,}24 \text{ cal. environ}$$

Or, comme nous allons le voir, la chaleur de combustion λ est au moins égale à **9.000** calories.

On peut donc, au point de vue pratique, égaler les deux chaleurs de combustion d'un gaz combustible.

9. — Chaleur de combustion. Pouvoirs calorifiques.

La combustion complète de 1 kg. des corps suivants dégage (*vapeur d'eau non condensée*) le nombre de calories suivant

1 kg.	C^6H^6	dégage	**9710** calories
1 »	C^3H^6	»	**11155**
1 »	C^2H^4	»	**11293**

Admettons que 1 kg. du composé de formule C^4H^6 dont nous avons parlé, dégage un nombre de calories égal à la moyenne des nombres précédents.

Nous trouvons dans ces conditions que

1 kg.	C^4H^6	dégage	10720	calories
1 »	CH^4	»	11980	»
1 »	H	»	29140	»
1 »	CO	»	2440	»

1 kg. de gaz dégage donc en brûlant complètement

$$L = \lambda = 10267 \text{ cal.} = 0{,}276 \times 10720 + 0{,}423 \times 11980 + 0{,}63 \times 29140 + 0{,}166 \times 2440$$

Avec *vapeur d'eau condensée* ce nombre s'élève à

$$L_1 = \lambda_1 = 10267 + 1{,}795 \times 560 = 11272 \text{ cal.}$$

Comme 1 mètre cube de gaz pèse 0 kg. 627, la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 m^3 de gaz est

Pouvoir calorifique inférieur $= 6437$ *cal.* $= 10267 \times 0{,}627$
Pouvoir calorifique supérieur $= 7067$ *cal.* $= 11272 \times 0{,}627$

10. — **Chaleurs spécifiques.** — *1° Les chaleurs spécifiques des gaz sont indépendantes de la température.*

Prenons pour chaleurs spécifiques des gaz les valeurs qu'elles ont à 200° cent. sous la pression de l'atmosphère.

La règle des mélanges donne

Mélange combustible

$$14{,}88 \times c_p = \underbrace{0{,}276 \times 0{,}403}_{C^4H^6} + \underbrace{0{,}423 \times 0{,}59}_{CH^4} + \underbrace{0{,}063 + 3{,}41}_{H} + \underbrace{0{,}166 \times 0{,}245}_{CO} + \underbrace{0{,}072 \times 0{,}244}_{Az} + \underbrace{13{,}88 \times 0{,}237}_{\text{Air}}$$

$$14{,}88 \times c_v = \underbrace{0{,}276 \times 0{,}31}_{C\,H^6} + \underbrace{0{,}423 \times 0{,}44}_{CH^4} + \underbrace{0{,}063 \times 2{,}42}_{H} + \underbrace{0{,}166 \times 0{,}174}_{CO} + \underbrace{0{,}072 \times 0{,}173}_{Az} + \underbrace{13{,}88 \times 0{,}169}_{\text{Air}}$$

$$\begin{cases} c_p = 0{,}264 \\ c_v = 0{,}190 \end{cases} \qquad \frac{c_p}{c_v} = 1{,}40 \qquad R_2 = R\sigma = E\,(c_p - c_v) = 31{,}4$$

Produits de la Combustion

$$14{,}88 \times c'_p = \underset{CO^2}{2{,}326 \times 0{,}217} + \underset{H^2O}{1{,}795 \times 0{,}48} + \underset{Az}{10{,}759 \times 0{,}244}$$

$$14{,}88 \times c'_v = \underset{CO^2}{2{,}326 \times 0{,}171} + \underset{H^2O}{1{,}795 \times 0.37} + \underset{Az}{10{,}759 \times 0{,}173}$$

$$c'_p = 0{,}269 \qquad \frac{c'_p}{c'_v} = 1{,}40 \qquad R_2 = E\,(c'_p - c'_v) = 31{,}8$$
$$c'_v = 0{,}194$$

Avec ces données on peut calculer les termes de la formule (43).

$$\lambda_1 - \lambda = -14{,}88\,(T' - T)\,(0{,}194 - 0{,}190)$$

ou

$$\lambda_1 - \lambda = -0{,}06\,(T' - T)$$

Si on suppose que la combustion de 1 kgr. de gaz est faite à volume constant, qu'elle est complète, enfin que la quantité de chaleur dégagée est uniquement employée à échauffer les produits de la combustion, l'élèvation de température produite par cette combustion est égale

$$3516^\circ = \frac{10267}{14{,}88 \times 0{,}194}$$

2° — *Les chaleurs spécifiques de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau sont des fonctions linéaires de la température.*

Les chaleurs spécifiques du mélange des produits de la combustion sont données par les formules

$$14{,}88 \times \gamma_p = \underset{CO^2}{2{,}326\,(0{,}141 + 0{,}000167\,T)} + \underset{H^2O}{1{,}795\,(0{,}322 + 0{,}000364\,T)} + \underset{Az}{10{,}759 \times 0{,}224}$$

$$\gamma_p = 0{,}237 + 0{,}0001\,T$$

$$14{,}88 \times \gamma_v = \underbrace{2{,}326\,(0{,}096 + 0{,}000167\,T)}_{CO^2} + \underbrace{1{,}795\,(0{,}213 + 0{,}000364\,T)}_{H^2O} + \underbrace{10{,}759 \times 0{,}173}_{Az}$$

$$\gamma_v = 0{,}165 + 0{,}0001\,T$$

La quantité de chaleur qui est nécessaire pour élever de 0° Cent. à la température t la masse $(M + 1)$ des produit de la combustion est

$$(45) \qquad Q = (M + 1) \int_{T_0}^{T} (\alpha + \beta T)\, dT$$

T_0 et T étant les températures absolues qui correspondent aux températures centigrades 0° et t.

La chaleur spécifique moyenne entre T et T' du mélange des produits de la combustion est donc

$$\frac{\int_{T_0}^{T'} (\alpha + \beta T)\, dT - \int_{T_0}^{T} (\alpha + \beta T)\, dT}{T' - T}$$

ou, en développant et en effectuant les réductions,

$$\alpha + \frac{1}{2}\beta\,(T' + T).$$

On a donc, dans le cas actuel,

Chaleur spécifique moyenne à pression constante $\Big\}$ $0{,}237 + 0{,}00005\,(T' + T) = c'_p$

Chaleur spécifique moyenne à volume constant $\Big\}$ $0{,}165 + 0{,}00005\,(T' + T) = c'_v$

Si nous introduisons cette dernière valeur de c'_v dans l'équation (43), nous trouvons

$$\lambda_1 - \lambda = 14{,}88\,(T' - T)\,[0{,}190 - 0{,}165 - 0{,}00005\,(T' + T)]$$

$$\lambda_1 - \lambda = 0{,}372\,(T' - T) - 0{,}000744\,(T'^2 - T^2)$$

Si, dans la formule (45), nous remplaçons la quantité de chaleur **Q** par la quantité de chaleur dégagée dans la combustion, nous obtenons l'élévation de température produite par cette combustion, cette quantité de chaleur servant uniquement à élever la température des produits de la combustion.

De cette formule (45) nous déduisons

(46)
$$T - T_0 = \frac{-\alpha + \sqrt{2\beta\left[\frac{Q}{M+1} + \alpha T_0\right] + \beta^2 T_0^2 + \alpha^2}}{\beta} - T_0$$

Faisons une application de cette formule au cas suivant. [Combustion à volume constant]

$$T_0 = 273 \quad M + 1 = 14{,}88 \quad Q = 10267$$
$$\alpha = 0{,}165 \quad \beta = 0{,}0001$$
$$T - T_0 = 2300^\circ \text{ environ}$$

7.—**Cas où le mélange de gaz et d'air contient un excès d'air.**— Dans ce qui précède nous avons supposé que la masse d'air mélangée de gaz était juste nécessaire et suffisante pour la combustion complète. Il n'en est pas ainsi en général dans les moteurs à gaz où l'air est souvent en excès. L'un des mélanges combustibles le plus fréquemment employé est le mélange de **1** volume de gaz avec **9** volumes d'air. Cette composition en volumes correspond au mélange de **1** kgr. de gaz avec **18** kgr. **57** d'air. Ce mélange contient donc un excès de **4,69** kgr. d'air.

Si les chaleurs spécifiques de tous les gaz sont *considérées comme indépendantes de la température*, les chaleurs spécifiques du mélange combustible et du mélange des produits de la combustion ont les valeurs suivantes.

$$\text{Mélange combustible} \begin{cases} c_v = \dfrac{14{,}88 \times 0{,}19 + 4{,}69 \times 0{,}169}{19{,}57} = 0{,}185 \\ c_p = \dfrac{14{,}88 \times 0{,}264 + 4{,}69 \times 0{,}237}{19{,}57} = 0{,}260 \end{cases}$$

$$\text{Mélange des produits de la combustion} \begin{cases} c'_v = \dfrac{14{,}88 \times 0{,}194 + 4{,}69 \times 0{,}237}{19{,}57} = 0{,}215 \\ c'_p = \dfrac{14{,}88 \times 0{,}269 + 4{,}69 \times 0{,}237}{19{,}57} = 0{,}290 \end{cases}$$

L'élévation de température produite par la combustion du mélange à volume constant est

$$\frac{0{,}215 \times 19{,}57}{10267} = 2439^\circ$$

Si les chaleurs spécifiques de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau sont des fonctions linéaires de la température, les chaleurs spécifiques du mélange des produits de la combustion seront représentées par les formules suivantes.

$$\begin{cases} \gamma_v = 0{,}165 + 0{,}00008\,T \\ \gamma_p = 0{,}237 + 0{,}00008\,T \end{cases}$$

L'élévation de la température $(T - T_0)$ produite par la combustion à volume constant est alors

$$T - T_0 = 1900^\circ \text{ C. environ}$$

8. — **Cas où la combustion est incomplète.** — Nous avons supposé que, dans le mélange précédent

la combustion était complète ; il n'en est jamais ainsi. Admettons avec divers auteurs que **15** °/₀ du poids total du mélange introduit échappe à la combustion. Dans cette hypothèse **3** kilogr. du mélange primitif ne brûlent pas ; ils sont formés de **0** kg. **152** de gaz

et **2** kg. **848** d'air.

Il n'a donc brûlé qu'une masse de **0** kg. **848** du gaz introduit dégageant **8727** calories.

Si les chaleurs spécifiques de tous les gaz sont considérées *comme indépendantes de la température*, les chaleurs spécifiques du mélange des produits de la combustion ont les valeurs

$$c'_v = \frac{\overbrace{11,88 \times 0,194}^{\text{Mélange brûlé}} + \overbrace{4,69 \times 0,169}^{\text{Air en excès}} + \overbrace{3 \times 0,190}^{\text{Mélange non brûlé}}}{19,57} = 0,187$$

$$c'_p = \frac{11,88 \times 0,269 + 4,69 \times 0,237 + 3 \times 0,264}{19,57} = 0,262$$

L'élévation de température produite par la combustion du mélange à volume constant est

$$\frac{8727}{19,57 \times 0,187} = 2300^{\circ}\ \text{C. environ}$$

§ 5. — Transformations élémentaires d'une masse de gaz définie par deux variables.

1. — **Première expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite d'un gaz.** — *Prenons une masse de gaz*

égale à l'unité. En équilibre à la température absolue **T**, sous la pression **P**, elle occupe le volume **v**. Traçons deux axes de coordonnées rectangulaires (*fig.* 3); sur l'axe des abscisses portons des longueurs proportionnelles aux volumes **v**; sur l'axe des ordonnées portons des longueurs proportionnelles aux pressions **P**. L'état de la masse de gaz que nous venons de définir peut alors être représenté par un point **M**.

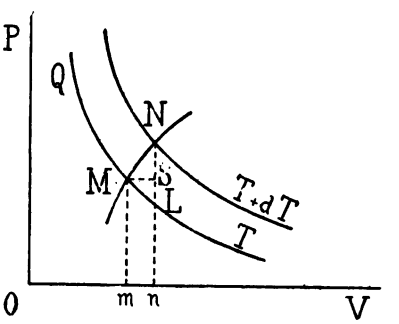


FIG. 3

Faisons subir à cette masse gazeuse une modification qui l'amène à une température absolue $\mathbf{T + dT}$ infiniment voisine de **T** sous une pression $\mathbf{P + dP}$ infiniment voisine de **P**; elle occupe alors un volume $\mathbf{v + dv}$ infiniment peu différent de **v**. Si dans le plan **POV** nous prenons $\mathbf{On = v + dv}$ et $\mathbf{nN = P + dP}$, le nouvel état de la masse gazeuse est représenté par le point **N** infiniment voisin du point **M**. Proposons-nous de chercher quelle est la quantité de chaleur absorbée dans la transformation **MN**.

D'après le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail appliqué à cette transformation infiniment petite, cette quantité de chaleur est donnée par

$$\mathbf{EdQ} - \text{aire } \mathbf{MmnN} = \mathbf{EdU}. \tag{47}$$

Considérons une autre transformation qui fasse passer le système de l'état **M** à l'état **N**. Pour cela,

considérons la ligne isotherme **QML** relative à la température **T** et qui passe par le point **M**; cette ligne rencontre en **L** l'ordonnée **nN**. Nous pouvons amener le système du point **M** au point **N** en suivant le chemin **MLN**. Soit **dQ'** la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation ; le principe de l'équivalence donne

$$(47\,bis)\qquad \mathbf{EdQ'} - \text{aire } \mathbf{MmnL} = \mathbf{EdU}$$

Les égalités (47) et (47 *bis*) conduisent à la suivante

$$\mathbf{E}\,(\mathbf{dQ} - \mathbf{dQ'}) = \text{aire } \mathbf{MmnN} - \text{aire } \mathbf{MmnL}$$
$$= \text{aire } \mathbf{MLN}.$$

Or cette dernière surface est infiniment petite par rapport aux surfaces **MmnN** et **MmnL**. On peut donc écrire l'égalité

$$\mathbf{dQ} = \mathbf{dQ'}.$$

Mais la quantité **dQ'** est la somme de deux quantités de chaleur :

la quantité $\mathbf{dQ_1}$ absorbée dans la transformation **ML**,

— $\mathbf{dQ_2}$ — — **LN**.

$$(48)\qquad \mathbf{dQ'} = \mathbf{dQ_1} + \mathbf{dQ_2}$$

La transformation **ML** se faisant à température constante ne fait pas varier l'énergie interne de la masse gazeuse ; le principe de l'équivalence donne donc

$$(49)\qquad \mathbf{EdQ_1} = \text{aire } \mathbf{MmnL}.$$

La transformation **LN** se fait à volume constant; elle fait passer le système de la température **T** à la température $\mathbf{T} + \mathbf{dT}$. Donc la quantité de chaleur absorbée a pour expression

$$(50) \qquad dQ_2 = c_v dT$$

c_v, chaleur spécifique à volume constant relative à la température T.

Si on porte ces valeurs de dQ_1 et de dQ_2 dans l'égalité (48), on a l'égalité

$$dQ' = \frac{1}{E} \text{ aire } MmnL + c_v dT$$

Mais on a aussi

$$\text{aire } MmnL = Pdv$$

On a donc finalement puisque $dQ' = dQ$

$$(51) \qquad dQ = \frac{P}{E} dv + c_v dT$$

Posons

$$(52) \qquad l = \frac{P}{E}$$

La quantité de chaleur dQ_1 (équation 49) est alors donnée par

$$dQ_1 = l dv.$$

2. — **Chaleur de dilatation.** — l est ce que l'on appelle la *chaleur de dilatation du gaz* c'est-à-dire *la quantité de chaleur absorbée par l'unité de masse du gaz dont le volume passe, à température constante, de la valeur* v *à la valeur* $v + 1$.

La relation (52) permet de mettre l'équation (51) sous la forme

$$(53) \qquad dQ = l dv + c_v dT$$

Cette équation exprime la quantité de chaleur absorbée dans la transformation infiniment petite de l'unité

de masse d'un système (masse gazeuse) dont le volume augmente de **dv** et la température de **dT** ; la variation de la pression correspondante **dP** se déduit alors de l'équation de compressibilité du système, par exemple de la loi de Mariotte. Les variations **dv** et **dT** étant indépendantes l'une de l'autre, on dit que le système est défini par les deux variables indépendantes **v** et **T**.

3. — **Coefficients calorifiques d'un système défini par les deux variables v et T. Cas d'un gaz parfait.** — Les coefficients **l** et c_v qui entrent dans la formule (53) reçoivent le nom de *coefficients calorifiques de l'unité de masse du système en équilibre* lorsque ce système est défini par les variables **v** et **T**.

Lorsque le système étudié est, comme dans le cas actuel, un gaz parfait, la chaleur de dilatation prend la valeur suivante.

La loi de Mariotte donne

$$Pv = R_\sigma T$$

La relation (52) donne

$$l = \frac{P}{E} = \frac{R_\sigma}{E}\frac{T}{v}. \tag{54}$$

4. — **Application des deux principes de la Thermodynamique à la transformation étudiée du système défini par les deux variables v et T. Formule de Sir W. Thomson.** — Dans la transformation que nous venons d'étudier du système (masse gazeuse) défini par les variables **v** et **T**, le travail extérieur produit a pour expression

$$d\mathcal{C}_e = Pdv$$

Si la force vive du système ne varie pas durant cette transformation, l'énergie interne varie d'une quantité donnée par la relation

$$\mathrm{EdU} = \mathrm{EdQ} - \mathrm{d}\mathfrak{C}_e = (\mathrm{E}l - \mathrm{P})\,\mathrm{dv} + \mathrm{Ec_v dT}$$

Nous retrouvons ainsi, dans ce cas particulier, la formule générale (23) de la page 48 du tome I de cette Thermodynamique.

Le premier membre de la formule (55) étant une différentielle exacte, il en est de même du second et l'on a la relation

$$\frac{\partial(\mathrm{E}l - \mathrm{P})}{\partial \mathrm{T}} = \mathrm{E}\frac{\partial c_v}{\partial \mathrm{v}}$$

ou

$$(55) \qquad \frac{\partial c_v}{\partial \mathrm{v}} = \frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}} - \frac{1}{\mathrm{E}}\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}$$

Si la transformation du système considéré est réversible, la variation de l'entropie est donnée par

$$\mathrm{dS} = \frac{\mathrm{dQ}}{\mathrm{T}}$$ [formule (8) de la page 94 du Tome I de cette Thermodynamique]

ou

$$\mathrm{dS} = \frac{l}{\mathrm{T}}\,\mathrm{dv} + \frac{c_v}{\mathrm{T}}\,\mathrm{dT}$$

formule qui est un exemple de la formule générale (11) de la page 95 du tome I de cette Thermodynamique.

Le second membre étant une différentielle exacte, il en est de même du premier et l'on a

$$\frac{1}{\mathrm{T}} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial \mathrm{v}} = \frac{\partial\left(\frac{l}{\mathrm{T}}\right)}{\partial \mathrm{T}}$$

ou

$$(56) \qquad \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T}$$

En retranchant membre à membre les deux équations (55) et (56) on trouve

$$(57) \qquad l = \frac{T}{E}\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{T}{E}\left(\frac{dP}{dT}\right)_v$$

la notation $\left(\frac{dP}{dT}\right)_v$ indiquant que l'on prend la dérivée de P considéré comme fonction de v et de T par rapport à T en supposant v constant.

Telle est la formule connue sous le nom de *Formule de Sir W. Thomson;* nous allons en rencontrer d'importantes applications.

Si le système étudié est un gaz parfait on a

$$P = \frac{R\sigma T}{v}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_v = \frac{R\sigma}{v} = \frac{P}{T}$$

et, par suite,

$$l = \frac{P}{E}$$

5. — **Deuxième expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite d'une masse gazeuse.** — Au lieu de supposer que la masse gazeuse dont nous étudions les transformations est définie par les variables indépendantes v et T, considérons-la comme définie par les variables indépendantes P et T. A une variation arbi-

traire $\mathbf{dP}$ de la pression $\mathbf{P}$ supportée par la masse gazeuse et à une variation arbitraire $\mathbf{dT}$ de la température $\mathbf{T}$ correspond une variation $\mathbf{dv}$ du volume, variation qui est fournie par l'équation de compressibilité du système. Puisque le volume spécifique $\mathbf{v}$ du système est une fonction de $\mathbf{P}$ et de $\mathbf{T}$, nous pouvons écrire

$$\mathbf{dv} = \left(\frac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dP}}\right)_T \mathbf{dP} + \left(\frac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dT}}\right)_P \mathbf{dT}$$

Portons cette valeur de $\mathbf{dv}$ dans l'équation (53), nous trouvons

$$\mathbf{dQ} = l\left(\frac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dP}}\right)_T \mathbf{dP} + \left[c_v + l\left(\frac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dT}}\right)_P\right]\mathbf{dT}$$

Posons

$$(58) \quad \begin{cases} \mathbf{h} = l\left(\dfrac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dP}}\right)_T \\ c_p = c_v + l\left(\dfrac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dT}}\right)_P \end{cases}$$

La quantité de chaleur absorbée dans la transformation infiniment petite de l'unité de masse du système étudié a pour expression

$$(59) \qquad \mathbf{dQ} = \mathbf{h}\,\mathbf{dP} + c_p\,\mathbf{dT}$$

Sous cette forme on voit facilement que c_p représente *la chaleur spécifique sous pression constante du système à la température* $\mathbf{T}$.

6. — **Coefficients calorifiques d'un système défini par les variables P et T. Cas d'un gaz parfait.** — Les coefficients $\mathbf{h}$ et C_p qui entrent dans l'équation (59) sont *les coefficients calorifiques de*

l'unité de masse du système étudié (masse gazeuse) en équilibre lorsque ce système est défini par les deux variables **P** et **T**.

Dans le cas où le système est un gaz parfait, la loi de Mariotte donne

$$\left(\frac{dv}{dP}\right)_T = -\frac{R\sigma T}{P^2} = -\frac{v}{P}$$

$$h = -\frac{P}{E}\cdot\frac{v}{P} = -\frac{v}{E}$$

On a aussi

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_P = \frac{R\sigma}{P}$$

et, par suite

$$c_p - c_v = \frac{R\sigma}{P} \times \frac{P}{E} = \frac{R\sigma}{E} \quad \text{(formule de Robert Mayer)}$$

7. — **Application des deux principes de la thermodynamique à la transformation étudiée du système défini par les variables P et T.** — Le travail extérieur $d\mathcal{C}_e$ produit par le système dans la transformation que nous venons d'étudier a pour expression

$$d\mathcal{C}_e = Pdv$$

ou

$$d\mathcal{C}_e = P\left(\frac{dv}{dP}\right)_T dP + P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P dT$$

Si nous posons

$$\begin{cases} \Pi = P\left(\dfrac{dv}{dP}\right)_T \\ \Theta = P\left(\dfrac{dv}{dT}\right)_P \end{cases}$$

l'expression du travail extérieur devient

$$d\mathfrak{T}_e = \Pi dP + \Theta dT$$

Le premier membre de cette expression représentant un travail, il doit en être de même du second ; par suite le coefficient Π représente une grandeur de la nature d'un volume et le coefficient Θ une grandeur de la nature du moment d'une force.

Si la force vive du système ne varie pas dans la transformation étudiée, la variation de l'énergie interne durant cette transformation est donnée par la formule

$$EdU = \left[Eh - P\left(\frac{dv}{dP}\right)_T\right]dP + \left[Ec_p - P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P\right]dT$$

Le premier membre étant une différentielle exacte, il en est de même du second et l'on a

$$\frac{\partial}{\partial T}\left\{Eh - P\frac{\partial v}{\partial P}\right\} = \frac{\partial}{\partial P}\left\{Ec_p - P\frac{\partial v}{\partial T}\right\}$$

ou

$$\frac{\partial c_p}{\partial P} - \frac{1}{E}\cdot\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial h}{\partial T} \qquad (60)$$

Si la transformation considérée est réversible, la variation d'entropie est

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{h}{T}\,dP + \frac{c_p}{T}\,dT$$

Les deux membres de l'égalité sont des différentielles exactes.

On a donc

$$\frac{\partial\left(\frac{h}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\partial\left(\frac{c_p}{T}\right)}{\partial P}$$

ou

$$(61) \qquad \frac{\partial c_p}{\partial P} = \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{h}{T}$$

Retranchons membre à membre les deux relations (60) et (61), nous trouvons

$$(62) \quad h = -\frac{T}{E}\frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{T}{E}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

relation thermodynamique analogue à l'équation de Thomson.

Si le système étudié est un gaz parfait, la loi de Mariotte donne

$$h = -\frac{T}{E}\frac{R\sigma}{P} = -\frac{T}{E}\frac{v}{T} = -\frac{v}{E}$$

8. — **Formules réciproques des formules** (58). — Nous avons déduit la formule (59) de la formule (53). Suivons la marche inverse.

Supposons le système défini par les variables **v** et **T** susceptibles d'accroissements arbitraires **dv** et **dT**. L'équation de compressibilité du système donne la variation correspondante **dP** que l'on peut écrire

$$dP = \left(\frac{dP}{dv}\right)_T dv + \left(\frac{dP}{dT}\right)_v dT.$$

Cette valeur de **dP** portée dans la formule (59) donne

$$dQ = h\left(\frac{dP}{dv}\right)_T dv + \left\{h\left(\frac{dP}{dv}\right)_v + c_p\right\} dT$$

On a donc les formules suivantes qui sont réciproques des formules (58),

$$(63)\quad \begin{cases} l = h\left(\dfrac{dP}{dv}\right)_T \\ c_v = c_p + h\left(\dfrac{dP}{dv}\right)_v \end{cases}$$

9. — **Troisième expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite d'une masse gazeuse.** — Supposons enfin que le système étudié (masse gazeuse) soit défini par les variables **P** et **v** susceptibles de variations arbitraires **dP** et **dv**. L'équation de compressibilité donne la variation correspondante de **dT** qui peut s'écrire

$$(64)\quad dT = \left(\frac{dT}{dP}\right)_v dP + \left(\frac{dT}{dv}\right)_P dv$$

En portant cette expression de **dT** dans les formules (53) et (59) on trouve

$$dQ = \left[l + c_v\left(\frac{dT}{dv}\right)_P\right] dv + c_v\left(\frac{dT}{dP}\right)_v dP$$

$$dQ = \left[h + c_p\left(\frac{dT}{dP}\right)_v\right] dP + c_p\left(\frac{dT}{dv}\right)_P dv$$

Ces deux expressions sont identiques, car elles représentent la quantité de chaleur absorbée dans une même transformation infiniment petite d'une masse gazeuse égale à l'unité.

Posons

$$(65)\quad \begin{cases} \lambda = l + c_v\left(\dfrac{dT}{dv}\right)_P = c_p\left(\dfrac{dT}{dv}\right)_P \\ k = c_v\left(\dfrac{dT}{dP}\right)_v = h + c_p\left(\dfrac{dT}{dP}\right)_v \end{cases}$$

La quantité de chaleur absorbée dans la transformation considérée se met sous la forme

$$dQ = \lambda dv + k dP \tag{66}$$

10. — **Coefficients calorifiques d'un système défini par les variables P et v. Cas d'un gaz parfait.** — Les coefficients λ et k sont les *coefficients calorifiques de l'unité de masse* du système étudié (masse gazeuse) défini par les variables P et v.

Si le système est un gaz parfait, la loi de Mariotte donne

$$T = \frac{R\sigma}{Pv}$$

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_P = -\frac{R\sigma}{Pv^2} = -\frac{T}{v} \qquad \left(\frac{dT}{dP}\right)_v = -\frac{T}{P}$$

$$\lambda = -c_p \frac{T}{v} \qquad k = -c_v \frac{T}{P}$$

11. — **Coefficients de détente isothermique et adiabatique. Théorème de Reech.** — Les égalités (65) conduisent à une conséquence importante.

On en tire en effet

$$\frac{\lambda}{k} = \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dv}\right)_P}{\left(\frac{dT}{dP}\right)_v} \tag{67}$$

Supposons que l'on *maintienne constante la température* T de la masse de gaz (égale à l'unité) ; pour que le volume v de cette masse (volume spécifique) croisse de dv, il faut faire varier la pression d'une certaine

quantité que nous pouvons désigner par $\left(\frac{dP}{dv}\right)_T dv$. Or le rapport $\left(\frac{dP}{dv}\right)_T$ est négatif. Nous donnerons à la quantité

$$-\left(\frac{dP}{dv}\right)_T$$

le nom de *coefficient de détente isothermique du gaz*.

Dans l'équation (64) faisons $dT = 0$, nous obtenons la relation

$$(68) \quad \left(\frac{dT}{dP}\right)_v \left(\frac{dP}{dv}\right)_T + \left(\frac{dT}{dv}\right)_p = 0$$

Supposons maintenant le gaz en équilibre dans une enveloppe imperméable à la chaleur ; toute transformation de ce gaz entraîne une absorption de chaleur qui est égale à 0. Une semblable transformation est dite *adiabatique*.

Une transformation adiabatique entraîne en général une variation de température.

Si, dans une transformation adiabatique, le volume spécifique (volume de l'unité de masse) croît de dv, la pression croît d'une quantité que nous pouvons représenter par $\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q dv$. Nous donnerons à la quantité

$$-\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q$$

le nom de *coefficient de détente adiabatique du gaz*.

Dans l'égalité (66) faisons

$$dQ = 0$$

nous trouvons

$$\lambda + k\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q = 0 \qquad (69)$$

Les égalités (67), (68), (69) conduisent à l'égalité suivante

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{dP}{dv}\right)_T \qquad (70)$$

D'où ce théorème dû à Reech :

Le coefficient de détente adiabatique d'un gaz est au coefficient de détente isothermique comme la chaleur spécifique sous pression constante est à la chaleur spécifique sous volume constant.

12. — **Application du théorème de Reech. Détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz.** — Ce théorème fournit une méthode expérimentale susceptible de déterminer pour un gaz la valeur du rapport $\frac{c_p}{c_v}$; cette méthode est voisine de celle qui a été mise en pratique, d'abord par Desormes et Clément en 1812, puis par plusieurs autres physiciens.

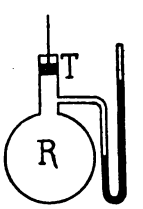


FIG. 4

Un récipient **R** (*fig.* 4) renferme le gaz sur lequel on veut opérer ; ce récipient communique avec un manomètre et est fermé par un piston Π. La pression initiale dans le récipient a une valeur P_0.

On soulève *rapidement* le piston Π de manière à faire croître d'une petite quantité **u** le volume du récipient ; si **M** est la masse du gaz, le volume spécifique de

cette masse croît de $\frac{u}{M}$. On voit aussitôt la pression s'abaisser dans le manomètre à la valeur P_1.

Si l'opération a été rapide on peut admettre qu'aucun échange sensible de chaleur n'a eu lieu entre le gaz et le milieu ambiant, en sorte que l'on a

$$(71) \qquad P_1 - P_0 = \left(\frac{dP}{dv}\right)_Q \frac{u}{M}$$

Si l'on abandonne le gaz à lui-même, il se réchauffe au contact des corps qui l'avoisinent jusqu'à reprendre la température ambiante ; la pression dans le manomètre remonte à la valeur P_2 ; $P_2 - P_0$ est la variation que subit la pression quand on fait croître de u le volume occupé par le gaz, sans changer la température, en sorte que l'on a

$$(72) \qquad P_2 - P_0 = \left(\frac{dP}{dv}\right)_T \frac{u}{M}$$

Les égalités (71) et (72) donnent

$$\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} = \frac{\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q}{\left(\frac{dP}{dv}\right)_T}$$

ou, en vertu du théorème de Reech,

$$(73) \qquad \frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} = \frac{c_p}{c_v}$$

relation qui permet de déterminer $\frac{c_p}{c_v}$.

13. — **Application du théorème de Reech. Vitesse de propagation du son dans un gaz.** — Cette méthode qui ne suppose rien sur les lois de compressibilité et de dilatation du gaz étudié a été imaginée par J. Moutier (1) et réalisée récemment par M. Maneuvrier (2).

Le théorème de Reech conduit à une autre conséquence remarquable lorsqu'on l'applique à la vitesse de propagation du son dans un gaz.

Newton, en supposant que la température des divers éléments d'une masse gazeuse ne variait pas par l'effet des vibrations sonores, avait obtenu l'expression suivante de la vitesse du son dans un gaz

$$(74) \qquad w_n = \sqrt{-v^2\left(\frac{dP}{dT}\right)_T}.$$

Comparée à l'expérience, cette formule donnait des résultats notablement trop faibles.

Laplace proposa de regarder comme adiabatiques les condensations et les détentes qu'éprouve alternativement chaque élément d'une masse d'air où le son se propage. Il parvint ainsi à la formule suivante pour expression de la vitesse du son

$$(75) \qquad w = \sqrt{-v^2\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q}.$$

---

1. **Reech**. *Théorie des machines motrices et des effets mécaniques de la chaleur*, p. 38.
J. Moutier. *Bulletin de la Société philomathique*. Séance du 22 mai 1880. — Cours de physique, t. II, p. 49.

2. **Maneuvrier**. *Annales de chimie et de physique*, 7e série, t. VI, p. 321, 1895.

En vertu du théorème de Reech, cette formule devient

$$w = \sqrt{-v^2 \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{dP}{dv}\right)_T} \tag{76}$$

ou bien encore en vertu de l'égalité (74)

$$w = w_n \sqrt{\frac{c_p}{c_v}}. \tag{77}$$

La vitesse de propagation du son est égale à la vitesse Newtonnienne, multipliée par la racine carrée du rapport des chaleurs spécifiques du gaz sous pression constante et sous volume constant.

Supposons en particulier que le gaz suive la loi de Mariotte, nous avons

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_T = -\frac{R\sigma T}{v^2}$$

et l'égalité (76) devient

$$w = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} R\sigma T} \tag{79}$$

Elle permet, par la connaissance de la vitesse du son w, de déterminer le rapport $\frac{c_p}{c_v}$.

14. — **Formules applicables aux transformations élémentaires d'un système quelconque défini par deux variables indépendantes et soumis à une pression normale et uniforme.** — Nous venons de démontrer un certain nombre de formules en prenant comme exemple une masse ga-

zeuse égale à l'unité. En réalité la plupart des formules ainsi établies régissent les *transformations d'un système quelconque défini par deux variables indépendantes et soumis à une pression normale et uniforme.*

Voici les formules qui peuvent ainsi se généraliser.

Le système est défini par les deux variables v et T

$$dQ = l\,dv + c_v\,dT$$

$$d\mathfrak{T}_e = P\,dv$$

$$E\,dU = (El - P)\,dv + Ec_v\,dT$$

$$dS = \frac{l}{T}\,dv + \frac{c_v}{T}\,dT$$

$$l = \frac{1}{E}\,T\left(\frac{dP}{dT}\right)_v$$

$$l = h\left(\frac{dP}{dv}\right)_T$$

$$c_p - c_v = -\,h\left(\frac{dP}{dv}\right)_v$$

Le système est défini par les deux variables P et T

$$dQ = h\,dP + c_p\,dT$$

$$d\mathfrak{T}_e = P\left(\frac{dv}{dP}\right)_T dP + P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P dT = \Pi\,dP + \Theta\,dT$$

$$E\,dU = \left[Eh - P\left(\frac{dv}{dP}\right)_T\right] dP + \left[Ec_p - P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P\right] dT$$

$$dS = \frac{h}{T}\,dP + \frac{c_p}{T}\,dT$$

$$h = -\,\frac{1}{E}\,T\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$$

$$h = l\left(\frac{dv}{dP}\right)_T$$

$$c_p - c_v = l\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$$

Le système est défini par les deux variables P et v

$$dQ = \lambda dv + k dP$$

$$d\mathcal{C}_e = P dv$$

$$\lambda = l + c_v \left(\frac{dT}{dv}\right)_P = c_p \left(\frac{dT}{dv}\right)_P$$

$$k = c_v \left(\frac{dT}{dP}\right)_v = h + c_p \left(\frac{dT}{dP}\right)_v$$

$$\frac{\lambda}{k} = \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dv}\right)_P}{\left(\frac{dT}{dP}\right)_v}$$

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{dP}{dv}\right)_T$$ (Théorème de Reech)

Parmi ces formules, considérons celles qui donnent le travail $d\mathcal{C}_e$ produit par le système étudié dans la modification infiniment petite considérée. Elles sont de la forme générale

$$d\mathcal{C}_e = A d\alpha + B d\beta$$

dans laquelle **A** et **B** sont des fonctions des variables α et β qui définissent le système.

15. — **Actions ou forces généralisées relatives aux variables qui définissent un système. — Variables normales.** — Après Lagrange (1), M. Duhem (2) a donné aux grandeurs représentées par **A** et **B** le nom d'*Actions ou de forces généralisées* relatives l'une **A** à la variable α, l'autre **B** à la variable β.

---

1. Lagrange. Mécanique analytique. 2e édition, 1re partie. Section II, n° 9.

2. P. Duhem. Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. T. I, p. 11. — La Mécanique analytique. Revue générale des Sciences. 14e année, n° 3, 15 février 1903.

La nature d'une action représentée par **A** dépend de la nature de la variable α à laquelle elle se rapporte, car le produit $\mathbf{A}d\alpha$ doit toujours représenter une grandeur de la nature d'un *travail*. Si α et partant $d\alpha$ représentent des *longueurs*, **A** représente une *force proprement dite ;* mais si α et $d\alpha$ représentent des *angles*, **A** représentera une grandeur de même espèce que le *moment d'un couple ;* si α et $d\alpha$ représentent des *surfaces*, **A** représentera une *tension superficielle ;* si α et $d\alpha$ sont des *volumes*, **A** sera homogène à une *pression*.

Si la variation de la température **dT** ne se trouve pas dans l'expression $d\mathfrak{T}_e$ du travail accompli dans la modification infiniment petite, on dit que les variables qui définissent le système sont des variables normales. Ainsi les systèmes de variables (**v**,**T**) (**P**,**v**) sont des systèmes de variables normales ; le système des variables (**P**,**T**) n'est pas un système de variables normales (1).

§ 6. Transformation adiabatique d'une masse gazeuse. — Entropie.

1. — **Transformation adiabatique d'une masse gazeuse suivant la loi de Mariotte. — Cas où les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température.** — Nous avons vu que la quantité de chaleur absorbée dans la transformation infiniment

1. P. Duhem. Loc. cit. T. 1, p. 31.

petite d'une masse de gaz égale à l'unité est donnée par la relation

$$dQ = \frac{R_\sigma T}{E} \cdot \frac{dv}{v} + c_v dT$$

Supposons que cette transformation soit *adiabatique*, c'est-à-dire que l'on ait $dQ = 0$. L'égalité précédente devient

$$\frac{R_\sigma T}{E} \frac{dv}{v} + c_v dT = 0$$

ou, d'après la relation de Robert Mayer,

$$(c_p - c_v) \frac{dv}{v} = - c_v \frac{dT}{T}$$

d'où en intégrant

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1} \tag{80}$$

γ étant égal à $\frac{c_p}{c_v}$.

Au moyen de la loi de Mariotte l'égalité (80) se transforme dans les suivantes.

$$Pv^\gamma = P_0 v_0^\gamma \tag{81}$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tag{82}$$

Le travail produit par la masse de gaz pendant la transformation adiabatique est

$$\mathcal{C}_e = \int_{v_0}^{v_1} P dv = P_0 v_0^\gamma \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v^\gamma} \tag{83}$$

$$= \frac{P_0 v_0}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma-1}\right]$$

2. — **Représentation des lignes adiabatiques dans le plan POv.** — L'équation (81) est l'équation des lignes adiabatiques de la masse gazeuse tracées dans le plan **POv**.

Par chaque point du plan **POv** *passe une ligne adiabatique et une seule.*

Supposons en effet que, par chaque point du plan **POv**, on puisse faire passer deux lignes adiabatiques. Il sera toujours possible de tracer trois de ces lignes de telle sorte qu'elles embrassent une aire fermée **ABC**. Une masse de gaz dont le point figuratif suit la courbe fermée **ABC** n'absorbe ni ne dégage de chaleur pendant la suite de ces transformations. Or, si l'état de la masse de gaz est déterminé par la connaissance des variables **P** et **v**, la courbe fermée **ABC** représente en même temps un cycle fermé. La quantité de chaleur absorbée durant le parcours de ce cycle est nulle et le travail produit qui est égal à l'aire **ABC** n'est pas nul comme le veut le principe de l'équivalence. La proposition énoncée plus haut est donc démontrée.

Comme on le voit, la proposition précédente implique essentiellement que l'état de la masse gazeuse étudiée est entièrement défini par la connaissance des seules variables **P** et **v**. Si cet état est défini par la connaissance de trois variables, par exemple, le théorème n'est plus vrai ; les lignes adiabatiques de la masse gazeuse sont des courbes gauches qui peuvent ne pas se couper, alors que leurs projections sur le plan **POv** peuvent se couper.

Revenons à l'étude d'une masse de gaz dont l'état est défini par la connaissance des deux variables **P** et **v**.

3. — **Positions respectives de l'adiabatique et de l'isotherme qui passent par un même point du plan POv.** — Par un point quelconque **A** du plan **POv** passent une ligne adiabatique **B'AB** et une ligne isothermique **b'Ab**. Si l'on mène au point **A** les tangentes aux deux courbes, ces tangentes font entre elles un angle fini ; l'angle avec l'axe **Ov** de la tangente au point **A** à la ligne adiabatique est *plus petit* que l'angle fait avec le même axe par la tangente au même point à la ligne isothermique.

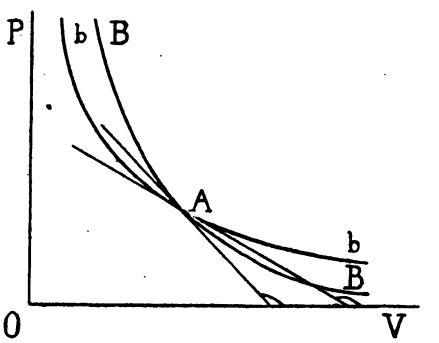


FIG. 5

Au point **A** de rencontre les deux courbes adiabatique et isothermique sont disposées comme le montre la fig. 5.

4. — **Construction par points de l'adiabatique.** — Enfin, le précédé suivant, dû à Brauer, permet de construire l'adiabatique par points.

Soient V_1, V_2, V_3, V_4,.... une série de valeurs du volume formant une progression géométrique et P_1, P_2, P_3, P_4,.... les valeurs des pressions correspondantes, valeurs obtenues au moyen de l'équation (81). On aura

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_3}{V_4} = \ldots\ldots = \frac{1}{n}$$

ainsi que

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma = \ldots\ldots$$

et par conséquent

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = n^\gamma$$

$$\frac{P_2}{P_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^\gamma = n^\gamma \ldots\ldots$$

d'où on déduit

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_2}{P_3} = \frac{P_3}{P_4} = \ldots\ldots = n^\gamma.$$

Les valeurs des pressions forment donc également une progression géométrique.

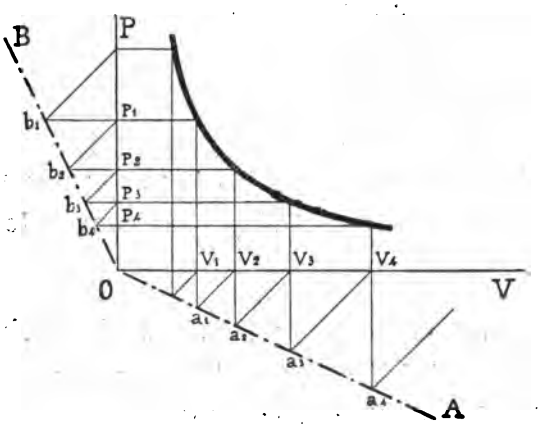


FIG. 6

Ceci posé, traçons les deux axes de coordonnées rectangulaires **Ov** et **OP** ainsi que les deux droites quelconques **OA** et **OB** (*fig.* 6). Donnons-nous pour valeur de **n** un nombre entier quelconque et portons

sur **Ov** une longueur OV_1 représentant le volume V_1.

La relation $V_2 = nV_1$ donne le point V_2 tel que $OV_2 = n \times OV_1$. Traçons l'ordonnée du point V_1 et prolongeons-la jusqu'en a_1 ; enfin joignons $a_1 V_2$.

Pour avoir le point V_3, il suffit dès lors de prolonger jusqu'en a_2 l'ordonnée du point V_2, puis du point a_2 de mener une parallèle à a_1V_2 jusqu'à la rencontre de l'axe **Ov**. On obtient le point V_4 par une construction analogue.

De même, pour avoir les pressions P_2, P_3, ... on se donne d'abord arbitrairement la longueur OP_1 représentant la pression P_1. On calcule alors P_2 par la relation

$$P_2 = \frac{P_1}{n^\gamma}$$

On a ainsi le point P_2. La figure montre alors que l'on obtient les points P_3, P_4.... au moyen d'un réseau de droites parallèles P_1b_2, P_2b_3, P_3b_4...., construit comme le réseau qui a donné les points V_3, V_4,.... Enfin, la figure 6 montre facilement comment on obtient les points de la courbe cherchée.

5. — **Transformation adiabatique d'une masse gazeuse suivant la loi de Mariotte. — Cas où les chaleurs spécifiques sont des fonctions linéaires de la température.** — Reprenons maintenant l'équation

$$dQ = l\,dv + c_v dT$$

et faisons-y $dQ = 0$ (transformation adiabatique)

$$l = \frac{p}{E}$$

nous obtenons l'égalité

$$\frac{P}{E}dv + c_v dT = 0. \tag{84}$$

Les chaleurs spécifiques c_p et c_v sont des fonctions linéaires de la température absolue T et se mettent sous la forme

$$\begin{cases} c_v = \alpha + \beta T \\ c_p = \mu\alpha + \beta T \end{cases} \tag{85}$$

La loi de Mariotte donne

$$Pdv + vdP = R_\sigma dT$$

c'est-à-dire en portant dans l'équation (84)

$$c_p Pdv + c_v vdP = 0$$

ou, en tenant compte des égalités (85),

$$\alpha[\mu Pdv + vdP] + \beta T(Pdv + vdP) = 0$$

ou enfin en remplaçant T par sa valeur

$$T = \frac{Pv}{R_\sigma}$$

tirée de la loi de Mariotte

$$\alpha\left[\mu\frac{dv}{v} + \frac{dP}{P}\right] + \frac{\beta}{R_\sigma} d(Pv) = 0.$$

En intégrant cette équation, on trouve

$$\text{Log. nép. } Pv^\mu + \frac{\beta}{R_{\sigma\alpha}} Pv = K$$

ou en posant

$$\tau = \frac{\beta}{R_{\sigma\alpha}} = \frac{\beta}{E(c_p - c_v)\alpha} = \frac{\beta}{E(\mu - 1)\alpha^2} \tag{86}$$

$$\text{Log. nép. } Pv^\mu + \tau Pv = K \tag{87}$$

Au moyen de la loi de Mariotte cette équation se transforme dans les suivantes.

$$(88)\quad \text{Log. nép. } Tv^{\mu-1} + \frac{\beta}{\alpha} T = K'$$

$$K' = K - \text{Log. nép. } [E(\mu - 1)\alpha]$$

$$(89)\quad \text{Log. nép. } P^{1-\mu} T^{\mu} + \frac{\beta}{\alpha} T = K''$$

$$K'' = K - \text{Log. nép. } [E(\mu - 1)\alpha]^{\mu}$$

Les équations (87), (88), (89) permettent d'étudier la transformation adiabatique.

6. — Application numérique à l'acide carbonique.

On sait que l'on a pour l'acide carbonique

$$\alpha = 0{,}096 \qquad \beta = 0{,}000167$$

$$\mu\alpha = 0{,}141$$

$$\mu = \frac{0{,}141}{0{,}096} = 1{,}47$$

$$\tau = \frac{0{,}000167}{424 \times 0{,}47 \times \overline{0{,}096^2}} = 0{,}000093$$

Pour l'acide carbonique, l'équation de l'adiabatique est donc

$$(90)\quad \text{Log. nép. } Pv^{1{,}47} + 0{,}000093\, Pv = K$$

ou

$$(91)\quad \text{Log. nép.}\left[\frac{P_1}{P_0}\left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{1{,}47}\right] = -\,0{,}000093\, P_0 V_0 \left[\frac{P_1 v_1}{P_0 v_0} - 1\right]$$

Supposons que l'on ait $\dfrac{v_1}{v_0} = \dfrac{1}{4}$ $\quad P_0 = 10.333$ kg. par m^2 $\quad v_0 = 0{,}506$ m^3

l'équation précédente devient en passant aux logarithmes vulgaires

$$\log.\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = \log.(4)^{1{,}47} - \frac{0{,}000093 \times 10333 \times 0{,}506\left[\frac{1}{4}\cdot\frac{P_1}{P_0} - 1\right]}{2{,}3026}$$

On trouve ainsi $\frac{P_1}{P_0} = 6,11$ (1).

alors que l'égalité (81) donne

$$\frac{P_1}{P_0} = 7,7$$

7. — Entropie de l'unité de masse d'un gaz parfait. — La formule

$$dQ = ldv + c_v dT$$

donne, en appliquant la loi de Mariotte,

---

1. Pour faire ce calcul, il faut résoudre une équation de la forme

$$\text{Log. nép. } x = mx + a.$$

Soit b une valeur approchée de x valeur qui, dans le cas actuel, sera voisine de la valeur de $x = \frac{P_1}{P_0}$ tirée de l'équation (81).

Posons $x = b + \varepsilon$, l'équation précédente devient

$$\text{Log. nép. } \left[1 + \frac{\varepsilon}{b}\right] = m(b + \varepsilon) + a - d \text{ en posant } d = \text{Log. nép. } b$$

Développons le premier membre en série en nous arrêtant au second terme l'équation précédente s'écrit

$$\frac{\varepsilon}{b} - \frac{\varepsilon^2}{2b^2} = m(b + \varepsilon) + a - d$$

ou, en ordonnant suivant les puissances décroissantes de ε,

$$\varepsilon^2 + 2b(bm - 1)\varepsilon + 2b^2(bm + a - d) = 0$$

On tire de cette équation une valeur de ε ; si cette valeur est suffisamment petite, on a immédiatement la valeur cherchée de x ; sinon, on prend pour b la valeur $b + \varepsilon$ que l'on vient de calculer et on cherche si la nouvelle valeur de ε est suffisamment petite. En procédant ainsi par approximations successives, on a la valeur de x cherchée.

APPLICATION. — $x = \frac{P_1}{P_0}$ $\quad m = -0,122 \quad a = 2,55$

L'équation (81) donne $\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{1,41} = (4)^{1,41} = 7,7$

1re *Approximation*. — Prenons $b = 7 \quad d = \text{Log. nép. } 7 = 1,95$

$$\varepsilon = -b(bm - 1) - \sqrt{b^2(bm - 1)^2 - 2b^2(bm + a - d)} \quad \varepsilon = -0,92$$

2e *Approximation*. — Prenons $b = 7 - 0,92 = 6,08$

$d = \text{Log. nép. } 6,08 = 1,8 \quad \varepsilon = 0,03.$

L'approximation est suffisante. La valeur de x est alors $6,08 + 0,03 = 6,11$.

$$l = \frac{P}{E} = \frac{R\sigma}{E} \cdot \frac{T}{v}$$

$$dQ = \frac{R\sigma}{E} T \frac{dv}{v} + c_v dT$$

Si la modification considérée est réversible, la variation d'entropie est donnée par le théorème de Carnot.

$$(92) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{R\sigma}{E} \frac{dv}{v} + c_v \frac{dT}{T}$$

L'entropie d'une masse gazeuse égale à l'unité a dès lors pour expression

$$(93) \quad S - S_0 = \frac{R\sigma}{E} \text{Log. nép.} \frac{v}{v_0} + c_v \text{Log. nép.} \frac{T}{T_0}$$

ou, en passant aux logarithmes vulgaires,

$$(94) \quad S = S_0 + 2{,}3026 \left(\frac{R\sigma}{E} \log. v + c_v \log. T - \frac{R\sigma}{E} \log. v_0 - c_v \log. T_0 \right)$$

8. — **Représentation de quelques propriétés des gaz dans le plan TOS (diagramme entropique) et dans le plan vOS.** — Dans ce qui précède nous avons étudié les propriétés d'une masse gazeuse en prenant comme variables indépendantes l'un des trois systèmes (v, T), (P, T), (P, v). Nous avons vu, dans le Tome I de cette Thermodynamique (page 97), que certains auteurs, notamment Gibbs, ont fait l'étude d'un système dépendant de deux variables en prenant pour ces deux variables l'entropie S et la température T. La représentation des propriétés de ce

système dans le plan **TOS** a pris le nom de *Diagramme entropique du système.*

Faisons une application de ce mode de représentation en déterminant le diagramme entropique correspondant, pour l'unité de masse d'un gaz parfait, à la loi de détente

$$Pv^K = P_0 v_0^K \tag{95}$$

dans laquelle **K** n'est pas égal au rapport $\gamma = \frac{c_p}{c_p}$ des deux chaleurs spécifiques du gaz.

La loi de Mariotte

$$P = \frac{R_\sigma T}{v}$$

permet de mettre la loi de détente (95) sous la forme

$$R_\sigma T v^{K-1} = P_0 v_0^K$$

En différentiant, on obtient

$$R_\sigma v^{K-1} dT + (K-1) R_\sigma T v^{K-2} dv = 0$$

ou en simplifiant

$$v dT + (K-1) T dv = 0$$

et, par suite

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{K-1}\frac{dT}{T} \tag{96}$$

D'autre part, l'équation (92) s'écrit

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + c_v (\gamma - 1) \frac{dv}{v} \tag{97}$$

ou, en y portant la valeur (96) de $\frac{dv}{v}$,

$$dS = c_v \frac{dT}{T} - c_v \frac{\gamma - 1}{K-1}\frac{dT}{T} = c_v \frac{K-\gamma}{K-1}\frac{dT}{T}.$$

L'intégration donne

$$(98)\quad S - S_0 = c_v \frac{K-\gamma}{K-1} \text{ Log. nép. } \frac{T}{T_0}$$

ou, en employant les logarithmes vulgaires,

$$(99)\quad S - S_0 = 2{,}3026\, c_v \frac{K-\gamma}{K-1} \text{ log. vulg. } \frac{T}{T_0}.$$

Nous venons d'obtenir l'équation qui représente dans le plan **TOS** la loi de détente proposée.

Il est facile d'obtenir une équation analogue pour la représentation de la loi de détente dans le plan **vOS**. En effet, l'équation (96) donne

$$\frac{dT}{T} = -(K-1)\frac{dv}{v}.$$

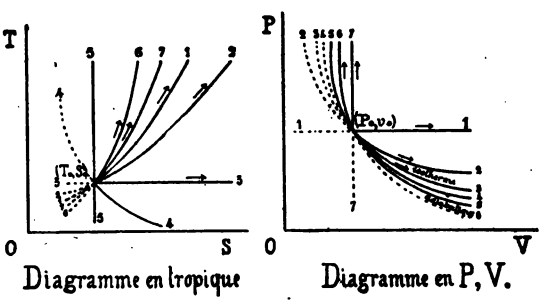


FIG. 7

En portant cette valeur dans l'équation (97), on trouve

$$dS = c_v(\gamma - K)\frac{dv}{v}$$

qui donne en intégrant

$$(100)\quad S - S_0 = c_v(\gamma - K) \text{ Log. nép.} \frac{v}{v_0}$$

$$(101)\quad S - S_0 = 2{,}3026\, c_v(\gamma - K) \text{ log. vulg.} \frac{v}{v_0}.$$

En donnant à **K** des valeurs variant entre **0** et $+\infty$, on obtient le tableau suivant auxquelles correspondent les courbes de la fig. 7.

TABLEAU XII

REPRÉSENTATION ENTROPIQUE (T, S) & REPRÉSENTATION DANS LE SYSTÈME DES VARIABLES (v,S) DE LA LOI DE DÉTENTE $Pv^K = P_1 v_1^K$

N°s des courbes	(SYSTÈME P,V) VALEUR DE K	(SYSTÈME P,V) Equat. et Nat. de la ligne	VALEUR DE $c_v \frac{K-\gamma}{K-1}$	EQUATIONS DANS LE SYSTÈME (T,S) Représentation entropique	EQUATIONS DANS LE SYSTÈME (v,S)
1	0	$P = C^{te}$	c_p	$S - S_1 = c_p$ Log. nép. $\frac{T}{T_0}$	$S - S_0 = c_p$ Log. nép. $\frac{v}{v_0}$
2	$0 < K < 1$	$Pv^k = C^{te}$	$> c_p$	$S - S_0 > 0$ pour $T > T_0$	$S - S_0 > 0$ p. $v > v_0$
3	1	$Pv = C^{te}$ [1]	∞	$T = T_0$	$S - S_0 = (c_p - c_v)$ Log. nep. $\frac{v}{v_0}$
4	$1 < K < \gamma$	$Pv^k = C^{te}$	< 0	$S - S_0 < 0$ p. $T > T_0$	$S - S_0 > 0$ pour $v > v_0$
5	γ	$Pv^\gamma = C^{te}$ [2]	0	$S =$ Constante	$S =$ Constante
6	$\gamma < K < \infty$	$Pv^k = C^{te}$	$< c_v$	$S - S_0 > 0$ p. $T > T_0$	$S - S_0 < 0$ pour $v > v_0$
7	∞	$v = C^{te}$ [3]	c_v	$S - S_0 = c_v$ Log. nép. $\frac{T}{T_0}$	$v =$ Constante

1. Hyperbole équilatère. — Isotherme.
2. Adiabatique.
3. On a en effet $P^{\frac{1}{k}} V = C^{te}$ et $\frac{1}{K}$ est alors égal à zéro.

§ 7. — Résumé des principales formules relatives aux gaz parfaits.

1° *Différentes formes de la loi de Mariotte*

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{M\Pi\sigma}{\Theta} = MR\sigma$$

$$\frac{PV}{T} = M\frac{2\Sigma R}{\pi} = M\frac{R_1}{\pi}$$

$$\frac{PV}{T} = nR_1 = MR_2$$

2° *Travail produit dans une modification isothermique*

$$\mathcal{C}_0 = 2{,}3026\ MR\sigma T \log.\ vulg.\ \frac{V_1}{V_0}$$

3° *Variation de l'Energie interne* $= U_1 - U_0$

$$U_1 - U_0 = Mc_v(T_1 - T_0)$$

4° *Relation de Robert Mayer*

$$c_p - c_v = \frac{R\sigma}{E}$$

5° *Chaleurs de combustion sous pression constante* L, *sous volume constant* λ

$$L - \lambda = \frac{P}{E}(V_0 - V_1)$$

$$\lambda_1 - \lambda = (M+1)(T' - T)(c_v - c'_v)$$

$$L_1 - L = (M+1)(T' - T)(c_p - c'_p)$$

6° *Chaleur de dilation* $= l$

$$l = \frac{P}{E}$$

7° *Coefficient* h

$$h = -\frac{v}{E}$$ (v, volume de l'unité de masse)

8° *Transformation adiabatique*

Les chaleurs spécifiques sont constantes

$$\frac{T}{T_o} = \left(\frac{v_o}{v}\right)^{\gamma-1} \qquad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$Pv^\gamma = P_o v_o^\gamma$$

$$\frac{T}{T_o} = \left(\frac{P}{P_o}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\mathcal{C}_e = \frac{P_o v_o}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{v_o}{v_1}\right)^{\gamma-1}\right]$$

Les chaleurs spécifiques sont des fonctions linéaires de la température
$c_v = \alpha + \beta T$
$c_p = \mu\alpha + \beta T$

$$\text{Log. nép. } Pv^\mu + \frac{\beta}{E(\mu-1)\alpha^2} Pv = K$$

$$\text{Log. nép } Tv^{\mu-1} + \frac{\beta}{\alpha} T = K - \text{log. nép. } [E(\mu-1)\alpha]$$

$$\text{Log. nép. } P^{1-\mu}T^\mu + \frac{\beta}{\alpha} T = K - \text{log. nép. } [E(\mu-1)\alpha]^\mu$$

9° *Entropie*

$$S = S_o + 2{,}3026\left[\frac{R\sigma}{E}\log_{10} v + c_v \log_{10} T - \frac{R\sigma}{E}\log_{10} v_o - c_v \log_{10} T_o\right]$$

CHAPITRE II

Propriétés caractéristiques des Vapeurs Saturées

§ I. — La tension de vapeur saturée.

1. — **Définition d'une vapeur saturée et de la tension de vapeur saturée.** — Dans une enceinte **E** fermée, dont tous les points sont à une même température **T**, se trouvent de l'eau et de la vapeur d'eau. Nous disons qu'il y a *équilibre* entre ce liquide et sa vapeur quand la masse du liquide ne tend ni à diminuer au profit de la masse de la vapeur, ni à augmenter à son détriment. Dans un tel système en équilibre, on dit que la vapeur qui surmonte le liquide est de la *vapeur saturée*.

La pression exercée par cette vapeur sur les parois de l'enceinte s'appelle la *pression* ou *la tension de la vapeur saturée à la température* **T**. L'expérience montre, en effet, que si un liquide et sa vapeur maintenus en présence l'un de l'autre sont en équilibre, à chaque température, la vapeur exerce une pression complè-

tement déterminée par cette température et indépendante de la forme du vase, de sa capacité et des quantités relatives de liquide et de vapeur qui se trouvent en présence. En d'autres termes, à une certaine température **T**, sous une pression **p** qui dépend de cette température suivant la loi exprimée par la relation

$$(1) \qquad p = f(T)$$

les états liquide et vapeur peuvent coexister indéfiniment quelles que soient les masses relatives du liquide et de la vapeur en présence.

Si on change la température **T** du système [liquide + vapeur], la pression d'équilibre **p** est modifiée dans un sens tel qu'elle augmente avec la température.

La tension d'une vapeur saturée est une fonction croissante de la température.

2. — **Phases d'un système. Composants indépendants.** — Dans l'enceinte **E** se trouve une même substance l'eau sous deux états séparés l'un de l'autre, chacun d'eux étant caractérisé par les mêmes propriétés en tout point. On dit que le système [eau liquide + vapeur d'eau] est divisé en deux *phases,* la phase liquide et la phase vapeur.

La loi des proportions définies exige que, si nous prenons arbitrairement la masse de l'oxygène contenue dans le système [eau + vapeur d'eau], la masse de l'hydrogène soit déterminée. On exprime ce fait en disant que le système étudié ne contient qu'un *seul composant indépendant.*

3. — **Variance d'un système. Systèmes univariants.** — Si du nombre des composants indépendants d'un système augmenté de deux unités on retranche le nombre des phases en lesquelles le système est partagé, on obtient ce que Gibbs a appelé la *Variance* du système. Ainsi dans le cas actuel où le nombre des composants indépendants est égal à l'unité et le nombre des phases égal à deux, la variance du système est égale à l'unité et le système est dit *Univariant*.

Si, par l'expérience, on détermine les conditions d'équilibre d'un système dont la variance a une certaine valeur, on est assuré que tous les systèmes dont la variance sera la même que celle du système particulier que l'on a étudié, obéiront aux mêmes lois d'équilibre. Ainsi nous venons de voir en étudiant le système univariant [eau + vapeur d'eau] qu'à une température déterminée, la pression pour laquelle le système est en équilibre a une valeur entièrement déterminée. Or cette loi s'applique à tous les systèmes univariants, par exemple aux systèmes

Solide + Liquide provenant de sa fusion [Fusion des solides et congélation des liquides];

Composant solide + composant gazeux en présence d'un composé solide [Dissociation du carbonate de calcium en acide carbonique et chaux].

Nous ne pousserons pas plus loin l'étude des systèmes univariants; il nous suffit d'avoir donné, en prenant comme exemple un cas particulier important, la signification des termes qui sont maintenant d'un

usage courant en mécanique chimique (1). Nous allons maintenant nous borner à l'étude particulière de l'équilibre du système [Liquide + Vapeur].

4. — **Lois d'équilibre du système univariant [liquide + vapeur].** — En appliquant à ce système les lois générales de l'équilibre des systèmes univariants, nous pouvons énoncer les propositions suivantes.

1° *A une température donnée, la pression pour laquelle le système est en équilibre a une valeur entièrement déterminée que l'on nomme* **la tension de vapeur saturée** *du liquide à la température considérée.*

Les densités du liquide et de la vapeur sont également déterminées ; comme la tension de vapeur, elles ne dépendent pas de la masse du composant indépendant qui existe dans le système. Les masses des deux phases, liquide et vapeur, sont quelconques ; elles ne sont pas déterminées même quand on se donne la masse du composant indépendant. Ainsi quand on se donne la masse d'oxygène qui se trouve dans un système [eau + vapeur d'eau], on ne peut en déduire quelles sont les masses de liquide et de vapeur en lesquelles le système est partagé.

2° *Sous une pression donnée, la température pour laquelle le système est en équilibre a une valeur déter-*

1. Le lecteur trouvera le développement des propriétés des systèmes en équilibre classées d'après leurs variances dans l'ouvrage suivant
P. Duhem. *Thermodynamique et Chimie*, p. 117. (Paris. Hermann. 1902).

minée, que l'on nomme **Température d'Ebullition** *du liquide sous la pression considérée.*

Cette température ne dépend pas de la masse du composant indépendant qui existe dans le système et il en est de même des densités qu'offrent, au moment de l'équilibre, les deux phases liquide et vapeur en lesquelles le système est partagé ; en revanche, les masses de ces phases ne sont pas entièrement déterminées, même lorsqu'on se donne la masse du composant indépendant.

5. — **L'équilibre d'un système [liquide + vapeur] est un équilibre indifférent.** — A une température déterminée ou sous une pression déterminée le système [liquide + vapeur] est en équilibre quelles que soient la masse de la phase liquide et la masse de la phase vapeur. Or, quand on change les masses de ces phases, on passe d'un état du système à un état différent du premier ; le système peut donc dans les mêmes conditions de température et de pression être en équilibre dans une infinité d'états. On exprime ce fait en disant que *l'équilibre du système [liquide + vapeur] est un état d'équilibre indifférent.*

6. — **Courbe des tensions de vapeur saturée.** — Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires **OT, OΠ** (*fig.* 8) ; sur l'axe des abscisses **OT** portons une longueur **OT** mesurée par la température **T** que nous considérons ; par le point **T**, menons une parallèle à l'axe des abscisses **OΠ** et, sur cette parallèle, portons une longueur **TM = OP** mesurée par la tension de va-

peur à la température considérée ; lorsque la température prend toutes les valeurs possibles et que le point **T** parcourt la ligne **OT**, le point **M** décrit une courbe **CC'** que l'on nomme *la courbe des tensions de vapeur saturée* du liquide considéré.

Supposons tracée la courbe des tensions de vapeur; si nous nous donnons une température **T = OT** une construction simple nous fera connaître la tension de vapeur saturée correspondante **P = OP** ; ce sera l'ordonnée du point **M** de la courbe **CC'** qu'a pour abscisse **OT**.

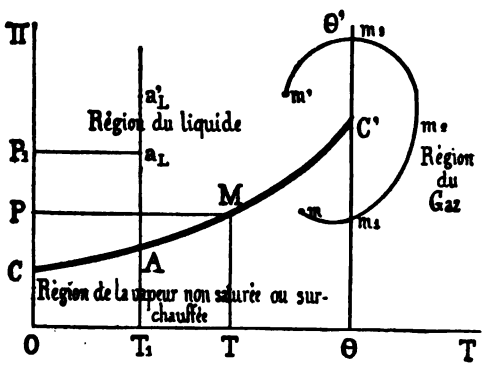


FIG. 8

Si nous nous donnons une pression **P = OP**, une construction simple nous fera connaître le point d'ébullition correspondant **T = OT**, ce sera l'abscisse du point **M** de la courbe **CC'** qui a pour ordonnée **OT**.

7. — **La courbe des tensions de vapeur saturée divise le plan TOΠ en deux régions dont les propriétés sont distinctes.** — Pour qu'un système [liquide + vapeur de ce liquide] pris à une certaine température et sous une certaine pression puisse être en équilibre, il faut que cette pression soit égale à la tension de vapeur saturée relative à cette température ; il faut, en d'autres termes, que le point figuratif

qui a pour abscisse cette température et pour ordonnée cette pression se trouve sur la courbe des tensions de vapeur.

Qu'arrive-t-il si le point figuratif ne se trouve pas sur la courbe des tensions de vapeur? L'expérience conduit à énoncer les propositions suivantes.

1° Si le point figuratif se trouve dans la région du plan **TOΠ** *qui se trouve* **au-dessus** *de la ligne* **CC'** *ou à* **gauche** *de cette ligne en montant, le liquide ne peut pas se vaporiser, mais la vapeur peut se condenser ;* le seul phénomène *possible* est la condensation de la vapeur c'est-à-dire le phénomène qui correspond à la fois à une diminution de volume et à un dégagement de chaleur.

Nous donnerons à cette région le nom de *Région du liquide.*

2° Si le point figuratif se trouve dans la région du plan **TOΠ** *qui se trouve* **au-dessous** *de la ligne* **CC'** *ou à* **droite** *de cette ligne en montant, la vapeur ne peut se condenser mais le liquide peut se vaporiser ; le seul phénomène possible est la vaporisation du liquide c'est-à-dire le phénomène qui correspond à une augmentation de volume et à une absorption de chaleur.*

Nous donnerons à cette région le nom de *Région de la vapeur non saturée ou de la vapeur surchauffée.*

En résumé, si l'on ne trouve pas dans certaines conditions particulières que nous indiquerons plus bas,

Pour les points du plan **TOΠ** *qui se trouvent dans la région du liquide, le seul système que l'on puisse observer en équilibre est celui qui ne contient que du liquide;*

Pour les points du plan **TOΠ** *qui se trouvent dans la région de la vapeur non saturée ou surchauffée, le seul système que l'on puisse observer en équilibre est celui qui ne contient que de la vapeur.*

Exprimons le sens des règles que nous venons d'énoncer.

Prenons une certaine masse d'eau à la température T_1 et sous la pression P_1 ; le point figuratif de l'état de cette masse d'eau se trouve en a_L dans la région du liquide (*fig.* 8). Si, à température constante, on comprime le liquide, le point figuratif monte suivant $a_L a'_L$; si, à température constante, on essaie de faire le vide, le point figuratif descend suivant $a_L A$. Mais on ne commence à observer la vaporisation du liquide qu'à partir du moment où le point figuratif coïncide avec le point **A** de la courbe des tensions de vapeur saturée, c'est-à-dire qu'à partir du moment où la pression supportée par le système est égale à la tension de vapeur saturée correspondant à la température T_1. De plus, lorsque le point figuratif coïncide avec le point **A**, l'expérience montre qu'il est impossible d'abaisser la pression ou de passer dans la région située au-dessous de la courbe *tant qu'il reste de l'eau.* Enfin quand toute l'eau s'est vaporisée, quand le système n'est plus formé que de vapeur, il devient possible d'abaisser de nouveau la pression supportée par le système, d'augmenter le volume de la vapeur *qui se surchauffe ou cesse d'être saturée* ; il devient possible de passer au-dessous de la courbe **CC'** et de tendre vers le point T_1.

8. — **Retard de vaporisation. — Retard de condensation.** — Nous avons dit plus haut que dans la région du liquide la vapeur pouvait se condenser et que dans la région de la vapeur non saturée le liquide pouvait se vaporiser. Nous avons prévu la possibilité d'un phénomène, nous n'avons pas affirmé sa production certaine à cause de certains faits présentés par l'expérience, faits connus sous le nom de *Retard de vaporisation* et de *retard de condensation.*

1° Pourvu que le liquide ne soit au contact ni de sa vapeur, ni d'aucune bulle ou atmosphère gazeuse, on peut le maintenir à des températures et sous des pressions dont le point figuratif se trouve dans la région des vapeurs non saturées (1). *C'est le retard de vaporisation.*

Pour que l'expérience réussisse il faut que le liquide ne soit au contact d'aucune partie solide pouvant fixer des bulles gazeuses [globules d'eau mis en suspension dans un mélange d'essences bouillant au-dessus de **100°**; on peut élever la température des globules au-dessus de **100°** sous la pression atmosphérique sans qu'ils se vaporisent] ou que les parois du vase aient été parfaitement dépouillées de bulles. C'est ainsi que l'on peut observer l'eau liquide à **135°** sous la pression atmosphérique.

Il convient d'ailleurs de remarquer que le récipient doit être constitué de telle manière que ses parois soient élastiques afin que, la pression n'augmentant pas, le point figuratif ne puisse quitter la région de la vapeur non saturée sur le plan **TOII**. On mettra par

1. H. Bouasse. *Mécanique et Physique* — p. 171. (Paris. Delagrave. 1903).

exemple l'eau dans un tube et on la recouvrira d'huile.

2° Pourvu que la vapeur soit absolument sèche, c'est-à-dire ne soit pas en présence de son liquide, qu'elle occupe un espace privé de poussières, on peut l'amener à des températures et à des pressions dont le point figuratif se trouve dans la région du liquide. *C'est le retard de vaporisation* observé tout d'abord par M. Coulier puis étudié par MM. Wüllner et Grotrian.

9. — **Equation de la courbe des tensions de vapeur saturée. — Formule de Regnault.** — Regnault a représenté ses expériences sur la détermination des tensions de vapeurs saturées de divers liquides par la formule suivante qui avait été indiquée avant lui par Prony et Biot.

$$(2) \qquad \text{Log. vulg. } \mathbf{p} = \mathbf{a} + \mathbf{b}\alpha^{\tau} + \mathbf{c}\beta^{\tau}$$

dans laquelle $\mathbf{p}$ est la tension de vapeur saturée correspondant à la température centigrade $\mathbf{t}$,

$\tau = \mathbf{t} - \mathbf{t}_0$ ($\mathbf{t}$, $\mathbf{t}_0$, températures centigrades).

$\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, α, β, $\mathbf{t}_0$ sont **5** constantes que l'on détermine au moyen des résultats de **5** expériences ; dans les calculs de Regnault, $\mathbf{t}_0$ est la température centigrade qui correspond à la plus petite des valeurs des **5** tensions de vapeurs dont la détermination expérimentale permet le calcul des **5** constantes.

Le tableau suivant que nous empruntons au remarquable ouvrage de G. Zeuner fournit pour différents liquides les données nécessaires pour calculer au moyen de la formule (2) la tension de vapeur saturée de l'un de ces liquides à une température donnée,

TABLEAU XIII

FORMULE : Log. vulg. $p = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$

(*G. Zeuner.* Technische Thermodynamik. *Bd. II., p. 14. — Leipzig, Arthur Félix, 1901*).

VAPEURS SATURÉES	VALEURS de a	Signes de $b\alpha^{\tau}$	Signes de $c\beta^{\tau}$	Log. vulg. ($b\alpha^{\tau}$)	Log. vulg. ($c\beta^{\tau}$)
Eau... 0° 100°....	4,7393707	—	+	+ 0,6117408 — 0,003274463 t	— 1,8680093 + 0,006864937 t
Eau... 100° 200°....	6,2640348	—	—	+ 0,6593123 — 0,001656138 t	+ 0,0207601 — 0,005950708 t
Ether.....	5,0286298	—	+	+ 0,4414317 — 0,0031223 t	— 3,3497030 + 0,0145775 t
Alcool.....	5,4562028	—	+	+ 0,6390301 — 0,0029143 t	— 2,4949325 — 0,0590515 t
Acétone.....	5,3085419	—	—	+ 0,5312766 — 0,0026148 t	— 0,9645222 — 0,0215592 t
Chloroforme.....	5,2253893	—	—	+ 0,5219943 — 0,0025856 t	— 0,9111383 — 0,0131824 t
Chlorure de Carbone..	12,0962331	—	—	+ 0,9550683 — 0,0002880 t	+ 0,1934744 — 0,0050220 t
Sulfure de Carbone....	5,4011662	—	—	+ 0,4918860 — 0,0023372 t	— 0,7200368 — 0,0088003 t
Mercure.....	5,6640459	—	+	+ 0,8890208 — 0,0012438 t	— 0,4179605 — 0,0119062 t
Anhydride carbonique.	5,6771989	—	+	+ 0,2175359 — 0,0052911 t	— 0,3948491 — 0,0089594 t
Ammoniaque.....	5,5582655	—	Nul	+ 0,3124815 — 0,0035023 t	
Anhydride sulfureux ..	5,6604443	—	—	+ 0,4026078 — 0,0027084 t	— 1,1733846 — 0,0120780 t

NOTA { La température **t** est exprimée en *degrés centigrades.*
La presion **p** est exprimée en *millimètres de mercure.*

Désignons par $\mathbf{k}$ le logarithme népérien de **10**, c'est-à-dire $\mathbf{k} = \mathbf{2{,}302585093}$, nous tirons de la formule (2)

$$(3) \quad \text{Log. nép. } \mathbf{p} = \mathbf{ka} + \mathbf{kb}\alpha^{\tau} + \mathbf{kc}\beta^{\tau}$$

En prenant la dérivée des deux membres par rapport à la température $\mathbf{t}$, nous trouvons

$$(4) \quad \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{kb} \log. \text{ nép. } \alpha \times \alpha^{\tau} + \mathbf{kc} \log. \text{ nép. } \beta \times \beta^{\tau}$$

ou, en repassant aux logarithmes vulgaires,

$$(5) \quad \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dt}} = (\mathbf{k^2b} \log. \text{vulg. } \alpha)\, \alpha^{\tau} + (\mathbf{k^2c} \log. \text{ vulg. } \beta)\, \beta^{\tau}.$$

Posons

$$(6) \quad \mathbf{m} = \mathbf{k^2b} \log. \text{vulg. } \alpha \qquad \mathbf{n} = \mathbf{k^2c} \log. \text{ vulg. } \beta$$

la formule (5) devient

$$(7) \quad \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{m}\alpha^{\tau} + \mathbf{n}\beta^{\tau}.$$

Le tableau suivant emprunté à l'ouvrage de G. Zeuner contient tous les éléments permettant le calcul de

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dt}}.$$

TABLEAU XIV

CALCUL DE LA FORMULE $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = m\alpha^{\tau} + n\beta^{\tau}$

(G. Zeuner. — Technische Thermodynamik, *Bd. II, p. 17)*

VAPEURS SATURÉES	Signe de $m\alpha^{\tau}$	Signe de $n\beta^{\tau}$	Log. vulg. ($m\alpha^{\tau}$)	Log. vulg. ($n\beta^{\tau}$)
Eau.. 0° — 100°	+	+	— 1,1486877 — 0,003274463 t	— 3,3069414 + 0,006864937 t
Eau . 100° — 200°	+	+	— 1,3971597 — 0,001656138 t	— 1,4802398 — 0,005950708 t
Ether....	+	+	— 1,3396624 — 0,0031223 t	— 4,4616396 + 0,0145775 t
Alcool	+	—	— 1,1720041 — 0,0029143 t	— 2,9992701 — 0,0590515 t
Acétone	+	+	— 1,3268535 — 0,0026148 t	— 1,9064582 — 0,0215592 t
Chloroforme	+	+	— 1,3410130 — 0,0025856 t	— 2,0667124 — 0,0131824 t
Chlorure de Carbone ..	+	+	— 1,8611078 — 0,0002880 t	— 1,3812195 — 0,0050220 t
Sulfure de Carbone...	+	+	— 1,4339778 — 0,0022372 t	— 2,0511078 — 0,0088003 t
Mercure.	+	—	— 1,2917974 — 0,0012438 t	— 1,6177651 — 0,0119062 t
Anhydride carbonique..	+	—	— 1,3344869 — 0,0052911 t	— 1,7181390 — 0,0089584 t
Ammoniaque.....	+	Nul	— 1,4187317 — 0,0035023 t	
Anhydride sulfureux ..	+	+	— 1,4402478 — 0,0027084 t	— 2,3669587 — 0,0120780 t

La température t est exprimée en *degrés centigrades.*

10. *Exercices.* — Montrons par des exemples l'usage que l'on peut faire des tableaux précédents.

1° Calculer la tension de vapeur de l'acétone correspondant à $t = 100°$ cent. —

De l'un des tableaux qui précèdent nous tirons

$$\log.\text{vulg.}(b\alpha^\tau) = +0{,}5312766 - 0{,}0026148\,t = 0{,}2697966$$
$$\log.\text{vulg.}(c\beta^\tau) = -0{,}9645222 - 0{,}0215592\,t = -3{,}1204422$$
$$= 0{,}8795578 - 4$$
$$b\alpha^\tau = 1{,}8612155$$
$$c\beta^\tau = 0{,}0007578$$
$$a = 5{,}3085419.$$

La formule (2) donne

$$\log.\text{vulg.}\ p = 5{,}3085419 - 1{,}8612155 - 0{,}0007578 = 3{,}4465686$$
$$p = 2796{,}2 \text{ millim.}$$

2° Calculer pour l'anhydride sulfureux à 0° cent. les valeurs de $\frac{1}{p}\cdot\frac{dp}{dt}$ et de $\frac{dp}{dt}$.

$$\log.\text{vulg.}(m\alpha^\tau) = -1{,}4402478 = 0{,}5597522 - 2$$
$$\log.\text{vulg.}(n\beta^\tau) = -2{,}3669587 = 0{,}6330412 - 3$$
$$m\alpha^\tau = 0{,}0362871$$
$$n\beta^\tau = 0{,}0042968$$

où, d'après la formule (7)

$$\frac{1}{p}\cdot\frac{dp}{dt} = 0{,}0405829$$

Un calcul analogue au précédent donne pour la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux à 0°

$$p = 1165{,}05 \text{ mm. de mercure}$$

En divisant par 760 on trouve pour p la valeur 1,533 atmosphère ou 15840 kilog. par mètre carré. On a donc pour $\frac{dp}{dt}$, suivant les unités employées pour exprimer la pression p,

$$\frac{dp}{dt} = 47{,}281 \text{ mm. ou } 642{,}83 \text{ kilog.}$$

11. — **Points d'ébullition de divers liquides.** — Enfin, le tableau suivant donne, calculées au moyen de la formule de Regnault, les valeurs des points d'ébullition de divers liquides sous différentes pressions.

Tableau XV. — Températures d'ébullition de divers corps

(*Degrés centigrades*).

Pressions en Atmosphères (1 atmosphère = 10,333 kg.)	Eau	Éther	Alcool	Acétone	Chloroforme	Chlorure de Carbone	Sulfure de Carbone	Mercure	Ammoniaque	Anhydride sulfureux
1	100,00	34,96	78,30	56,32	60,18	76,52	46,25	357,35	−32,90	−10,01
2	120,60	55,87	96,82	78,03	82,59	101,37	69,25	397,32	−18,12	+ 6,69
3	133,91	69,61	108,83	92,30	97,55	117,91	84,46	423,01	— 8,57	17,72
4	144,00	80,21	117,98	103,26	109,04	130,50	96,17	442,47	— 1,32	27,02
5	152,22	88,96	125,49	112,30	118,56	141,18	105,83	458,33	+ 4,61	33,28
6	159,22	96,47	131,91	120,08	126,78	150,19	114,21	471,85	9,68	39,38
7	165,34	103,09	137,57	126,95	134,08	158,12	121,59	483,71	14,13	44,80
8	170,81	109,01	142,65	133,15	140,66		128,25	494,32	18,11	49,71
9	175,77	114,37	147,28	138,81	146,71		134,34	504,36	21,74	54,23
10	180,31	119,39	151,54	144,05	152,34		139,97	513,44	25,08	58,15

12. — **Autre équation de la courbe des tensions de vapeur saturée. — Formule d'Athanase Dupré.** — Athanase Dupré (1) a proposé de représenter la courbe des tensions de vapeur saturée par la formule

$$\log.\,\text{vulg.}\,p = \frac{m}{T} + n\,\log.\,\text{vulg.}\,T + z$$

dans laquelle T est la température absolue ; m, n, z sont des constantes.

Si la pression p est évaluée en millimètres de mercure, la formule se présente pour l'eau sous la forme suivante

$$\log.\text{vulg.}\,p = 17{,}44324 - \frac{2795}{T} - 3{,}8682\log.\text{vulg.}T.$$

J. Bertrand (2) a comparé de cinq en cinq degrés, pour les températures comprises entre $T = 243°$ [$— 30°$ cent.] et $T = 273°$ ($0°$ cent.), puis de dix en dix degrés pour les températures comprises entre $T = 273°$ ($0°$ cent.) et $T = 503°$ ($230°$ cent.) les nombres fournis par la formule précédente avec les résultats des expériences de Regnault. « L'erreur maxima, « dit Bertrand, est de **169** millimètres pour $T = 503°$ « (**230** cent.), inférieure à **0,01** de la quantité calculée, « et correspond à une erreur de $0°,47$ sur la température. »

J. Bertrand a obtenu des résultats analogues pour les

1. Athanase Dupré. Théorie mécanique de la chaleur. P. 97.
2. J. Bertrand. Thermodynamique. P. 101.

liquides suivants ; **p** est toujours exprimé en millimètres de mercure.

TABLEAU XVI

COEFFICIENTS DE LA FORMULE D'ATHANASE DUPRÉ

NOM DU LIQUIDE	m	n	z
Eau	— 2795	— 3,8682	17,44324
Ether	— 1729,97	— 1,9787	13,4331147
Alcool	— 2743,842	— 4,22482	21,4468682
Chloroforme	— 2179,142	— 3,9158345	19,2979298
Sulfure de Carbone	— 1684	— 1,7689	12,58852
Chlorure de Carbone	— 2226,8	— 3,94567	19,28670
Anhydride carbonique	— 819,7	+ 0,41861	6,41443
Ammoniaque	— 1449,83	— 1,8726	13,37156
Anhydride sulfureux	— 1604,8	— 3,2198	16,99036
Mercure	— 2010,25	+ 3,8806	—4,79892

13. — **Température critique d'un fluide. — Observation d'Andrews.** — L'étude des tensions de vapeur saturée nous a conduit à distinguer dans le plan **TOΠ** (*fig.* 8) deux régions séparées par la courbe **CC'** des tensions de vapeur saturées, régions auxquelles nous avons donné le nom de Région du Liquide et de Région de la vapeur non saturée ou surchauffée.

Ces propriétés qui résultent de l'expérience cessent d'appartenir à un fluide à des températures supérieures à une certaine température Θ. Voici, d'après les observations faites pour la première fois par Th. Andrews (1), de quelles propriétés jouit cette température Θ.

Supposons la courbe des tensions de vapeur saturée tracée jusqu'à la température Θ. Soit C' (*fig.* 8) le point de cette courbe qui correspond à la température Θ.

Prenons, à gauche de l'ordonnée $\Theta\Theta'$ qui correspond à $T = \Theta$ un point m situé au-dessous de la ligne CC'. Supposons le corps entièrement à l'état de vapeur ; le point m représente alors son état.

Elevons la température de la vapeur de T à Θ en maintenant la pression qu'elle supporte inférieure à la tension de vapeur saturée ; le point figuratif de l'état du système décrit un chemin mm_1. Le long de ce chemin, la vapeur ne peut se liquéfier. Le corps étudié reste à l'état de vapeur ; on n'observe dans ses propriétés aucun changement brusque.

Le chemin décrit par le point figuratif traverse en m_1 la ligne $\Theta\Theta'$; ce passage se produit encore sans aucun changement brusque dans les propriétés du fluide.

Continuons à faire décrire au point figuratif, à droite de $\Theta\Theta'$, un *chemin quelconque* m_1m_2 ; à aucun moment

1. Th. Andrews. Philosophical Transactions. T. 159, p. 575; 1869.

nous n'observons de discontinuité dans aucune des propriétés du fluide.

Amenons ainsi le point figuratif en m_3, sur la ligne $\Theta\Theta'$, au-dessus du point C' ; faisons lui franchir la ligne $\Theta\Theta'$; ce passage n'est accompagné d'aucun changement brusque dans les propriétés du fluide.

Enfin, amenons le point figuratif en m', à gauche de $\Theta\Theta'$ et au-dessus de la ligne CC' ; aucune discontinuité dans l'état du fluide ne s'observe dans ce dernier trajet.

Or, bien que l'état initial du fluide en M *soit l'état de vapeur et qu'aucune discontinuité n'ait été observée au cours du trajet* $mm_1m_2m_3m'$, *l'état final du fluide en* m' *est l'état liquide.*

Telle est l'observation essentielle d'Andrews. Elle montre que l'ordonnée $\Theta\Theta'$ sépare le plan TOΠ en deux régions que l'on peut caractériser de la manière suivante.

Soient m et m' deux points quelconques de la région située à gauche de la région $\Theta\Theta'$, le point m appartenant à la région de la vapeur non saturée et le point m' appartenant à la région du liquide. Si on fait subir au fluide des transformations telles que le point figuratif de l'état du système suive un trajet entièrement contenu dans la région située *à gauche de* $\Theta\Theta'$, il est en général impossible de ne pas observer la séparation du fluide en deux phases, la phase liquide et la phase vapeur. Si, au contraire, une partie du trajet du point figuratif est tracée dans une portion quelconque de la région située *à droite de* $\Theta\Theta'$, il est toujours possible de faire

passer le fluide de l'état de vapeur non saturée à l'état de liquide *sans observer à aucun moment la séparation en deux phases*.

Il résulte immédiatement de là qu'aux températures supérieures à la température Θ, le fluide étudié ne peut présenter qu'un état unique. On donne à cet état le nom d'*Etat de Gaz* et à la région du plan **TOII** située à droite de $\Theta\Theta'$ le nom de *Région du Gaz*.

Pour des raisons que nous ne pouvons exposer ici (1) on appelle *point critique* du fluide le point **C'** où la courbe des tensions de vapeur saturée vient couper l'ordonnée $\Theta\Theta'$.

La température Θ, abscisse de ce point, porte le nom de *température critique* ; la pression $\mathfrak{P}$, ordonnée de ce point, porte le nom de *pression critique*.

Andrews avait trouvé que le point critique de l'acide carbonique se trouvait à une température + **31° C**. Depuis l'époque où Andrews a fait cette découverte, de très nombreuses recherches ont été faites touchant le point critique de divers corps. On trouve dans les travaux de M. Mathias (2) la liste complète des températures critiques et des pressions critiques connues à l'heure actuelle. Bornons-nous à quelques-uns des corps les plus usités.

---

1. Voir P. Duhem. Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la thermodynamique. T. II, p. 138.

2. Mathias. Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse. T. V. F.; 1891. Mathias. Le point critique des corps purs. p. 175 (Paris, E. Naud. 1904).

TABLEAU XVII

TEMPÉRATURES & PRESSIONS CRITIQUES

NOMS DES CORPS	Températures critiques $\Theta - 273$ centigrades	Pressions critiques $\mathfrak{P}$ Atmosphères	OBSERVATEURS	Températures d'ébullition sous la pression atmosphérique normale. Centigrades
Eau	+ 365,0	200,5	Cailletet et Colardeau	+ 100,0
id.	+ 364,3	194,6	A. Batelli	
Sulfure de Carbone...	+ 273,05	72,87	A. Batelli (1890)	+ 46,2
Chloroforme.....	+ 260,0	54,9	Sajotchewsky	+ 60,2
Alcool éthylique.....	+ 243,1	62,96	S. Young	+ 78,3
Acétone	+ 232,8	52,2	Sajotchewsky (1879)	+ 56,3
Ether ordinaire	+ 194,4	35,6	S. Young	+ 35,0
Anhydride sulfureux	+ 156,0	78,9	Cailletet et Mathias	— 10,0
Ammoniaque.....	+ 130,0	115,0	Dewar	— 33,0
Protoxyde d'Azote ...	+ 38,8	77,5	P. Villard	— 89,0
Anhydride carbonique	+ 30,92	77	Andrews	— 80,0
id.	+ 31,90	77	Dewar	
id.	+ 31,35	72,9	Amagat	
Ethylène	+ 9,3	58,0	Van der Waals	— 102,0
Bioxyde d'Azote	— 93,5	71,2	Olzewski (1885)	— 154,0
Oxygène.....	— 118,8	50,8	Olzewski (1884)	— 182,0
Azote.....	— 145,0	33,6	Wroblewski (1885)	— 194,0
Hydrogène	— 241,0	19,4	Dewar (1899)	
Air atmosphérique ...	— 140,0	39,0	Olzewski	— 191,0

14. — Variations jusqu'au point critique du coefficient angulaire de la tangente à la courbe

des tensions de vapeur saturée. — Nous avons appris dans ce qui précède à calculer le coefficient $\frac{dp}{dt}$ (t, degrès centigrades) ou $\frac{dp}{dT}$ (T, temp. absolue). Les études expérimentales qui ont été faites de la courbe des tensions de vapeur saturée CC′ jusqu'au point critique C′ conduisent à énoncer la proposition suivante, qui, d'après l'avis de Clausius, à été énoncée pour la première fois à titre d'hypothèse par Van der Waals (1).

Lorsque la température T *tend vers la température critique* Θ, *par valeurs inférieures à* Θ, *le quotient* $\frac{dp}{dT}$ *tend vers une limite finie et déterminée que nous désignerons par* $\frac{d\pi}{d\Theta}$.

Les recherches de MM. Cailletet et Colardeau (2) donnent sensiblement pour l'eau

$$\frac{d\pi}{d\Theta} = 2{,}22$$ (Pressions évaluées en Atmosphères)

Pour l'anhydride carbonique (3), $\frac{d\pi}{d\Theta}$ est peu supérieur à **1,60**.

Pour ces corps, la courbe des tensions de vapeur saturée coupe l'ordonnée $\Theta\Theta'$ sous un angle aigu.

---

1. J.-D. Van der Waals. Over de continuiteit van den Gasen Vloeistoftoestand (Leiden. 1873). Die continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Trad. Roth. Leipzig — 1881.

2. Cailletet et Colardeau. Annales de Chimie et de Physique.. 6e Série. T 25, p. 519 ; 1892.

3. Amagat. *Journal de Physique.* 3e Série. T. I, p. 228 ; 1892.

15. — **Conséquence de l'observation d'Andrews au point de vue de la liquéfaction des Gaz.** — Enfin l'observation d'Andrews conduit à cette remarque pratique qu'un corps gazeux ne peut être liquéfié sous aucune pression à une température supérieure au point critique ; l'état liquide et l'état de vapeur ne peuvent être observés à une même température que si cette température est inférieure à la température critique ; aux températures supérieures à la température critique, le corps ne se présente que sous un seul état, l'état de gaz permanent. On sait que cette idée a guidé M. L. Cailletet dans des recherches qui ont abouti à la liquéfaction des gaz réputés permanents.

§ 2. Chaleur de Vaporisation

1. — **Chaleur de Vaporisation**. — Considérons **1** kilog. d'eau à la température **T** et sous la tension de vapeur saturée **p** correspondant à cette température. Transformons cette eau en vapeur saturée à la température **T** et sous la pression **p**. Désignons par **Q** la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation ; par U_0 l'énergie interne du système dans l'état initial et par U_1 son énergie interne dans l'état final ; soit $\mathfrak{T}_e$, le travail externe produit pendant cette modification. Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail donne

$$(8) \qquad EQ = \mathcal{C}_e + E(U_1 - U_0)$$

Le terme $E(U_1 - U_0)$ dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; il est donc ici parfaitement déterminé. Il n'en est pas de même du travail $\mathcal{C}_e$. Ce travail dépend essentiellement des conditions dans lesquelles s'effectue la vaporisation. Pour donner un sens précis à la quantité de chaleur absorbée pendant cette vaporisation, il ne suffit pas de dire que le liquide est finalement transformé en vapeur saturée, il faut fixer en outre les conditions dans lesquelles s'effectue cette transformation du liquide en vapeur saturée.

Il est donc nécessaire de définir exactement les circonstances dans lesquelles s'opère la vaporisation.

Nous supposons que *le liquide se transforme en vapeur saturée, à une température constante, sous une pression constante et égale à la tension de vapeur saturée à la température considérée.*

On appelle **Chaleur de Vaporisation d'un liquide** *à une température déterminée la quantité de chaleur* **absorbée** *par* **1** *kilogramme de ce liquide pour se vaporiser à cette température sous une pression constamment égale à la tension de la vapeur saturée du liquide à cette même température.*

Dans ces conditions théoriques particulières, la vaporisation est un phénomène réversible. On peut considérer la liquéfaction d'une vapeur saturée à la température de la saturation sous une pression égale à la tension de la vapeur saturée.

Pour produire dans ces conditions la liquéfaction de la vapeur, il faut enlever à chaque kilogramme de vapeur une quantité de chaleur égale à la chaleur de vaporisation.

Il est bien évident que l'on ne pourra pas déterminer la chaleur de vaporisation dans les conditions exactement énoncées dans la définition précédente. Un système liquide et vapeur saturée, est, à une température déterminée, en équilibre sous la tension de la vapeur saturée à cette température. Pour que, à cette température, la vaporisation ou la condensation puissent se produire, il faut que la pression supportée par le système (liquide et vapeur) soit inférieure ou supérieure à la tension de vapeur saturée. Mais, comme le montre l'équation (8), suivant que cette pression supportée par le système est plus ou moins différente de la tension de vapeur saturée, la quantité **Q** de chaleur mesurée est variable. Pour que cette quantité de chaleur conduise à la détermination de la chaleur de vaporisation, il faut que la pression sous laquelle s'effectue la vaporisation ou la condensation soit aussi peu différente que possible de la tension de la vapeur saturée à la température à laquelle on opère.

C'est en tenant compte de ces conditions que Regnault et tous les expérimentateurs qui l'ont suivi ont mesuré les chaleurs de vaporisation.

2. — **Chaleur totale de Vaporisation** λ. — Regnault a fait intervenir le premier la considération de la *Chaleur Totale de la vapeur saturée.*

On appelle Chaleur Totale de la vapeur saturée à

la température centigrade **t**, *la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de* **1** *kilog. du liquide étudié de* **0°** *cent. à* **t°** *cent. augmentée de la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser ce liquide à cette même température et sous la tension de vapeur saturée correspondante.*

Désignons par λ la chaleur totale de la vapeur saturée (exprimée en grandes calories) à la température centigrade **t**. Cette grandeur est donnée par les formules contenues dans le tableau suivant.

TABLEAU XVIII

CHALEUR TOTALE DE LA VAPEUR SATURÉE $= \lambda$

VAPEURS SATURÉES		CHALEUR TOTALE DE LA VAPEUR SATURÉE λ (t est exprimé en degrés centigrades).	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau		$606{,}5 + 0{,}305\,t$	+ 0°... + 200° Cent.
Ether		$94{,}00 + 0{,}450\,t - 0{,}00055556\,t^2$	0°... + 120° »
Acétone	Regnault	$140{,}50 + 0{,}36644\,t - 0{,}000516\,t^2$	0°... + 140° »
Chloroforme	Regnault	$67{,}00 + 0{,}1375\,t$	0°... + 160° »
Chlorure de carbone	Regnault	$52{,}00 + 0{,}14625\,t - 0{,}000172\,t^2$	0°... + 160° »
Sulfure de carbone	Regnault	$90{,}00 + 0{,}14601\,t - 0{,}0004123\,t^2$	0°... + 150° »
Anhydride sulfureux (Mathias).		$91{,}87 - 0{,}0669\,t - 0{,}000063\,t^2$	— 30°... + 40° »
Ammoniaque (Zeuner) (1)...		$314{,}865 + 0{,}36932\,t - 0{,}000525\,t^2$	— 40°... + 40° »

3. — **Quantité de chaleur q. — Chaleur de Vaporisation r.** — La chaleur totale de la vapeur saturée est la somme de deux quantités :

1° La quantité de chaleur **q** nécessaire pour élever

1. Formule déduite d'hypothèses sur la loi de compressibilité de la vapeur, (Zeuner. Technische Thermodynamik. T. II, p. 249).

sous pression constante la température de **1** kilog. de liquide de **0°** cent. à **t°** cent. ;

2° La chaleur de vaporisation **r** à cette température **t**.

Les 3 quantités λ, **q**, **r** sont liées par la relation

$$\lambda = q + r$$

Les tableaux suivants donnent pour diverses substances les valeurs de **q** et de **r**.

TABLEAU XIX. — QUANTITÉ DE CHALEUR **q**

VAPEURS SATURÉES	QUANTITÉ DE CHALEUR **q** (t est exprimé en degrés centigrades).	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
	ou simplement	
Eau	$t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3$ $1{,}013\,t$ (Clausius)	+ 0° ... + 200° Cent.
Ether	$0{,}52901\,t + 0{,}0002959\,t^2$	0° ... + 120° »
Alcool	$0{,}54754\,t + 0{,}0011218\,t^2 + 0{,}000002206\,t^3$	0° ... + 150° »
Acétone (Regnault)	$0{,}50643\,t + 0{,}0003965\,t^2$	0° ... + 140° »
Chloroforme	$0{,}23235\,t + 0{,}0000507\,t^2$	0° ... + 160° »
Chlorure de carbone	$0{,}19798\,t + 0{,}0000906\,t^2$	0° ... + 160° »
Sulfure de carbone	$0{,}23523\,t + 0{,}0000815\,t^2$	0° ... + 150° »
Anhydride sulfureux (Mathias) (1)	$0{,}3171\,t + 0{,}000277\,t^2$	— 30° ... + 40° »
Ammoniaque (Zeuner) (2)	$1{,}01235\,t + 0{,}004189\,t^2$	— 40° ... + 40° »

1. E. Mathias. — Comptes Rendus, t. CXIX, p. 404, 1894. — Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, t. X, M; 1896. — La formule empirique que nous donnons ici est plus simple que celle de M. Mathias, qui a représenté dans une formule à trois termes les résultats de ses expériences entre — **20°** et + **130°** cent. [température voisine de la température critique de l'anhydride sulfureux] ; aux températures très inférieures a la température critique, la formule à deux termes que nous adoptons ici représente bien la quantité de chaleur **q** définie plus haut ; aux températures voisines de la température critique, la formule de M. Mathias représente une grandeur différente de la quantité de chaleur **q**, grandeur qui sera définie plus loin.

2. Zeuner. — Loc. cit., p. 249. Cette formule empirique donne pour la chaleur spécifique sous pression constante de l'ammoniaque liquide la formule

$$C_p = 1{,}01235 + 0{,}008378\,t.$$

Mollier (Zeitschrift für die gesammte Kälteindustrie. 1895, p. 91) trouve que cette formule conduit à une variation trop grande de la chaleur spécifique

Remarque. — La chaleur spécifique sous pression constante du liquide à une température **t** est donnée par la formule

$$C_p = \frac{dq}{dt}$$

Elle se calcule facilement au moyen des formules indiquées dans le tableau précédent.

TABLEAU XX. — CHALEUR DE VAPORISATION r

VAPEURS SATURÉES	CHALEUR DE VAPORISATION r (t est exprimée en degrés centigrades).	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau	$606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000008\,t^3$	— 32° ... + 32° Cen
Ether	$94{,}00 - 0{,}07901\,t - 0{,}0008514\,t^2$	0° ... + 120° »
Acétone	$140{,}50 - 0{,}13999\,t - 0{,}0009125\,t^2$	0° ... + 140° »
Chloroforme	$67{,}00 - 0{,}09485\,t - 0{,}0000507\,t^2$	0° ... + 160° »
Chlorure de carbone	$52{,}00 - 0{,}05173\,t - 0{,}0002626\,t^2$	0° ... + 160° »
Sulfure de carbone	$90{,}00 - 0{,}08922\,t - 0{,}0004938\,t^2$	0° ... + 150° »
Anhydride sulfureux (Mathias) (2) ...	$91{,}87 - 0{,}384\,t - 0{,}00034\,t^2$	0° ... + 60° »
Anhydride sulfureux (Mathias).	$\sqrt{90\,(156 - t) - 0{,}2\,(156 - t)^2}$	+ 115° ... + 156° »
Anhydride carbonique (Mathias) (3) ..	$\sqrt{117{,}303\,(31 - t) - 0{,}466\,(31 - t)^2}$	— 30° ... + 31° »
Ammoniaque (Zeuner) (4) ..	$134{,}865 - 0{,}64303\,t - 0{,}004714\,t^2$	— 40° ... + 40° »

(Regnault (1) : Eau, Ether, Acétone, Chloroforme, Chlorure de carbone, Sulfure de carbone)

C_p avec la température ; il propose la formule $C_p = 0{,}9 + 0{,}0033\,t$, qui fournit pour **q** l'expression $q = 0{,}9\,t + 0{,}00165\,t^2$.

Il convient de remarquer que les rares déterminations expérimentales de la chaleur spécifique sous pression constante de l'ammoniaque liquide semblent démontrer que cette grandeur varie très vite avec la température. Ainsi Strombeck a trouvé qu'entre **30°** et **60°**, cette chaleur spécifique était égale à **1,22876**, Dieterici a donné entre les mêmes limites **1,220**, tandis que Lüdeking et Star ont indiqué qu'entre **0°** et **40°** elle était égale à **0,8857.**

1. Regnault n'a pas donné pour l'alcool de formule empirique représentant les résultats de ses expériences sur la chaleur de vaporisation et sur la chaleur totale de ce liquide parce qu'il eût été conduit à une formule beaucoup trop compliquée.

2. E. Mathias. Sur la chaleur de vaporisation des Gaz liquéfiés. Annales de Chimie et de Physique. 6e série, t. 21, 1890.

3. E. Mathias. — [Loc. citat. Annales de Chimie et de Physique].

4. Zeuner. — Technische Thermodynamik. T. II, p. 240.

4. — **Variation de la chaleur de Vaporisation avec la température.** — Les formules qui représentent les résultats des expériences de Regnault et de M. Mathias permettent d'énoncer la proposition suivante :

La chaleur de vaporisation va en diminuant quand la température s'élève.

Si, en particulier, nous considérons les résultats des expériences de M. Mathias sur l'anhydride sulfureux et sur l'anhydride carbonique, nous voyons que la chaleur de vaporisation est nulle lorsqu'on donne à la température **t** la valeur $\mathbf{t = 156^\circ}$ pour l'anhydride sulfureux et la valeur $\mathbf{t = 31^\circ}$ pour l'anhydride carbonique. Or, ces températures sont les températures critiques de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. On peut donc énoncer, comme un résultat d'expérience, cette proposition

La chaleur de vaporisation tend vers zéro lorsque la température à laquelle la vaporisation se produit tend vers la température critique.

5. — **Variations de $\frac{dr}{dT}$ avec la température.** —

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires ; sur l'axe des abscisses portons des longueurs proportionnelles aux températures centigrades et sur l'axe des ordonnées des longueurs proportionnelles au nombre de calories qui représente la valeur de la chaleur de vaporisation à chaque température. Nous obtenons une courbe qui représente les variations de

la chaleur de vaporisation avec la température ; une telle courbe obtenue par M. Mathias avec l'anhydride carbonique est représentée dans la fig. 9. Si, en un point quelconque de cette courbe, nous menons la tangente, nous voyons qu'elle fait un angle obtus avec la partie positive de l'axe des **x** ou que son coefficient angulaire est négatif. Lorsqu'on s'approche du point critique, l'angle de la tangente avec l'axe des **x** va en diminuant jusqu'à devenir droit; le coefficient angulaire diminue en restant négatif jusqu'à devenir infiniment grand. Or, ce coefficient angulaire a pour expression

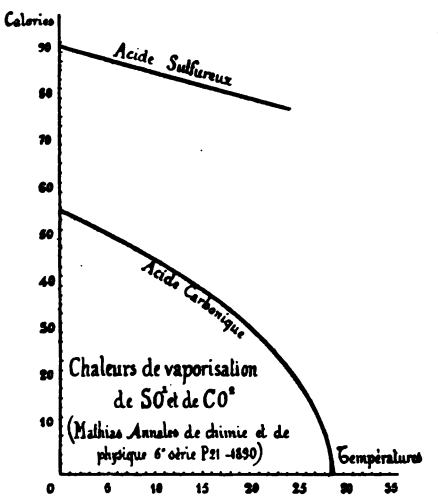


FIG. 9

$$\frac{dr}{dT}.$$

L'expérience conduit donc à énoncer la proposition suivante.

Lorsque la température tend vers la température critique, la quantité $\frac{dr}{dT}$ *diminue constamment jusqu'à devenir infinie et négative.*

Le tableau suivant contient, d'après les détermi-

nations de M. Mathias, les valeurs de r et de $\frac{dr}{dT}$ pour l'anhydride carbonique et l'anhydride sulfureux.

TABLEAU XXI

VALEURS DE r & DE $\frac{dr}{dT}$ POUR CO^2 & SO^2

ANHYDRIDE CARBONIQUE (CO^2)			ANHYDRIDE SULFUREUX (SO^2)		
t (Centigrades)	r (Grandes calories)	$\frac{dr}{dT}$ (Grandes calories)	t (Centigrades)	r (Grandes calories)	$\frac{dr}{dT}$ (Grandes calories)
— 30°	73,69	— 0,410	0°	91,87	— 0,384
— 25°	71,46	— 0,455	5°	89,95	— 0,387
— 20°	68,95	— 0,506	10°	88,00	— 0,391
— 15°	66,31	— 0,561	15°	86,03	— 0,394
— 10°	63,44	— 0,623	20°	84,05	— 0,397
— 5°	60,15	— 0,696	25°	82,05	— 0,401
0°	56,47	— 0,782	30°	80,04	— 0,404
+ 5°	52,29	— 0,890	35°	78,01	— 0,408
+ 10°	47,51	— 1,023	40°	75,94	— 0,411
+ 15°	41,92	— 1,221	45°	73,90	— 0,415
+ 20°	35,12	— 1,524	50°	71,82	— 0,418
+ 25°	26,21	— 2,131	55°	69,72	— 0,421
+ 30°	10,81	— 5,382	60°	67,60	— 0,425
+ 31°	0	— ∞			

§ 3. — Volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée.

1. — **Application à la vaporisation du principe de Carnot-Clausius.** — Considérons **1** kilog. d'eau liquide par exemple et supposons cette masse de liquide transformée partiellement en vapeur saturée à la température **T** sous la pression **p** de la vapeur saturée à cette température.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires (*fig.* 10); sur l'axe des abscisses portons des longueurs proportionnelles aux volumes occupés par le kilogramme d'eau [liquide + vapeur]; sur l'axe des ordonnées portons des longueurs proportionnelles aux pressions supportées par le système.

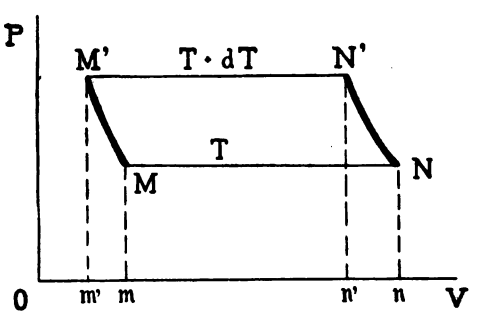


FIG. 10

L'état initial du kilogramme d'eau partiellement transformé en vapeur saturée sous la pression **p** à la température **T** est figuré par le point **M** : l'abscisse **Om** est la somme des volumes occupés par le liquide et par la vapeur saturée en contact avec le liquide ; l'ordonnée **Mm** est la pression **p** de la vapeur saturée.

Lorsque le liquide continue à se vaporiser à la même

température **T** et sous la même pression **p**, le point figuratif décrit une ligne isothermique **MN** parallèle à l'axe des volumes.

Considérons, d'autre part, le même kilogramme du système (eau liquide et vapeur d'eau) à la température **T + dT** infiniment voisine de **T** et sous la pression **p + dp** de vapeur saturée à cette température **T + dT**. Soit **M'** le point figuratif de l'état du système ; l'abscisse **Om'** est la somme des volumes occupés par le liquide et par la vapeur saturée en contact avec le liquide ; l'ordonnée **M'm'** est la pression **p + dp** de la vapeur saturée.

Lorsque le liquide continue à se vaporiser, à la même température **T + dT** et sous la même pression **p + dp**, le point figuratif décrit une ligne isothermique **M'N** parallèle à l'axe des volumes. De plus, si la même masse π de liquide se transforme en vapeur, d'une part, à la température **T** et sous la pression **p**, et, d'autre part, à la température **T + dT** sous la pression **p + dp**, on a

$$M'N' = MN = \pi u \qquad (9)$$

en désignant par **u** la variation de volume produite par la transformation de **1** kilog. de liquide en vapeur saturée à la même température et sous la pression de la vapeur saturée à cette température.

Les droites **MN** et **M'N'** étant tracées comme nous venons de le dire, considérons en outre deux lignes adiabatiques réversibles **M'M**, **N'N** ; chacune d'elles est la ligne que parcourt le point figuratif lorsqu'on détend ou que l'on comprime d'une manière réversible.

et sans absorption ni dégagement de chaleur la vapeur saturée en contact avec son liquide.

Les quatre transformations **M'N'**, **N'N**, **NM**, **MM'** étant réversibles, le cycle **M'N'NMM'** est un cycle réversible ; de plus c'est un cycle de Carnot.

Si l'on part du point **M'** et qu'on parcourt le cycle dans le sens **M'N'NMM'**, on doit considérer les quatre transformations suivantes :

1° Dans le trajet **M'N'** le liquide en se vaporisant par tiellement absorbe une quantité de chaleur **Q'** ;

2° Le trajet **N'N** a lieu sans absorption ni dégagement de chaleur ;

3° La vapeur, dans le trajet **MN**, se condense partiellement et dégage une quantité de chaleur **Q** ;

4° Le trajet **MM'** a lieu sans absorption ni dégagement de chaleur.

Le principe de l'équivalence appliqué à ce cycle donne

$$(10) \quad Q' - Q = \frac{1}{E}\mathcal{C}_e = \frac{1}{E} \times \text{aire } M'N'NMM'.$$

Le théorème de Carnot-Clausius donne

$$(11) \quad \frac{Q' - Q}{Q} = \frac{dT}{T}.$$

La comparaison des deux égalités (10) et (11) donne

$$(12) \quad Q\frac{dT}{T} = \frac{1}{E} \times \text{aire } M'N'NMM'$$

Dans la transformation **NM** une certaine masse de vapeur égale à π s'est condensée à la température **T** et sous la pression **p** de la vapeur saturée à cette tempé-

rature. Or cette transformation est réversible. Dans la transformation inverse **MN** la même masse π de liquide se vaporise à la température **T** et sous la pression **p** ; cette vaporisation absorbe la quantité de chaleur **Q** donnée par l'égalité

$$Q = r\pi \tag{13}$$

r étant la chaleur de vaporisation du liquide à la température **T** et sous la pression **p** de la vapeur saturée à cette température.

L'aire du trapèze curviligne **MN M'N'** est égale, à un infiniment petit près, à l'aire d'un rectangle de même hauteur et de base **MN**. La hauteur du rectangle est l'accroissement de la pression de la vapeur saturée quand la température passe de la valeur **T** à la valeur infiniment voisine **T + dT**. On a donc

$$\text{aire } M'N'NMM' = MN \times dp$$

ou, en tenant compte de l'égalité (9),

$$\text{aire } M'N'NMM' = \pi u dp.$$

La pression **p** étant une fonction de la température seule **T**, on peut écrire

$$dp = \frac{dp}{dT} dT$$

et, par suite,

$$\text{aire } M'N'NMM' = \pi u \frac{dp}{dT} dT. \tag{14}$$

Portons dans l'équation (12) les valeurs de **Q** et de l'aire **M'N'NMM'** tirées des équations (13) et (14), nous obtenons finalement la relation

$$(15) \qquad r = \frac{1}{E} Tu \frac{dp}{dT}.$$

Remarque. — On peut démontrer cette relation en partant de la formule de Thomson

$$l = \frac{1}{E} T \left(\frac{dP}{dT}\right)_v$$

Soit **l** la chaleur de dilatation du mélange de liquide et de vapeur : elle est, comme nous l'avons vu, la quantité de chaleur nécessaire pour accroître, à température constante, le volume du mélange d'une unité. Or lorsqu'on vaporise, à température constante l'unité de masse du mélange de liquide et de vapeur on produit une augmentation de volume égale à **u** correspondant à une absorption de **r** calories. On a donc

$$\frac{r}{l} = \frac{u}{1} \quad \text{ou} \quad l = \frac{r}{u}$$

En portant cette valeur de **l** dans la formule de Thomson, et en remarquant que la pression **p** est une fonction de la température seule, on a

$$\frac{r}{u} = \frac{1}{E} T \frac{dp}{dT}$$

c'est-à-dire la relation précédente.

2. — **Volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée.** — Désignons par σ (**T**) le volume de l'unité de masse de liquide à la température **T** et sous la pression **p** de la vapeur saturée à cette température ; cette quantité porte *le nom de volume spécifique du liquide, sous tension de vapeur saturée,* à la température **T** ou plus brièvement *de volume spécifique du liquide saturé* en entendant désormais pour liquide saturé un liquide en équilibre avec la vapeur qu'il émet. De même désignons par **s** (**T**) le volume de l'unité de masse de vapeur saturée à la température **T** et sous la pression **p** de la vapeur saturée à cette tem-

pérature ; cette quantité porte le nom de *volume spécifique de la vapeur saturée* à la température **T**.

D'après la définition de **u**, nous avons

$$\mathbf{u} = \mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})$$

et la formule (15) devient

$$(16) \quad \mathbf{r} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}} \mathbf{T} [\mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})] \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}.$$

3. — **Formule de Clapeyron.** — L'égalité (16) a une importance capitale : elle est due à Clapeyron qui l'avait déduite des idées de Carnot ; seulement Clapeyron remplaçait le facteur $\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{E}}$ qui figure dans cette équation par une fonction inconnue de la température, égale à l'inverse de ce qu'on nommait alors la « *Fonction de Carnot* ». En 1850, dans son premier mémoire sur la thermodynamique, Clausius donna à l'égalité (16) sa forme définitive.

4. — **Conséquences de la formule de Clapeyron. Cas où la température est très inférieure à la température critique.** — Nous allons déduire de la formule Clapeyron un certain nombre de conséquences importantes en étudiant d'abord le cas où la température du système (liquide + vapeur) *est très inférieure à la température critique.*

Clausius a montré l'importance de l'égalité (16) pour le calcul du volume spécifique de la vapeur saturée **s (T)** de certains corps.

Considérons par exemple l'eau, dans les conditions

ordinaires de température ; le volume spécifique de l'eau liquide est très petit par rapport au volume spécifique de la vapeur d'eau (1). Dans la formule de Clapeyron, on peut donc négliger le volume σ **(T)** en présence du volume **s (T)** ; comme nous le verrons, cette approximation n'est permise qu'autant que les conditions dans lesquelles se trouve le système étudié sont éloignées des conditions de l'état critique.

Avec l'approximation que nous venons d'indiquer, la formule (16) donne

$$(17) \qquad s(T) = \frac{Er}{T\,\frac{dp}{dT}}.$$

On voit donc que l'on peut calculer le volume spécifique de la vapeur saturée **s (T)** lorsqu'on a effectué les deux études expérimentales suivantes :

1° L'étude de la chaleur de vaporisation **r** du liquide ;

2° L'étude de la courbe des tensions de vapeur saturée qui permet de déterminer, à chaque température, la vapeur de $\frac{dp}{dT}$.

Exercice. — Calculer le volume spécifique et la densité de la vapeur d'eau saturée à la température de **100** degrés.

On a

$$t = 100 \qquad T = 373 \qquad E = 424 \qquad r = 537$$

$$\frac{dp}{dT} = 27^{m/m},189 \times \frac{10.333}{760} = 369,66 \ \frac{\text{kilogramme}}{\text{mèt. carré}}$$

$$s(373) = 1^{m^3},6505 = \text{vol. de 1 kg. de vapeur d'eau saturée}$$

La densité de cette vapeur dans ces conditions est

1. A 100° cent. le volume spécifique de l'eau liquide est $\frac{1}{1650}$ du volume de la vapeur saturée.

$$d(373) = \frac{1}{s(373)} = 0 \text{ kgr. } 606 = \text{masse de 1 mètre cube de vapeur d'eau saturée.}$$

Le tableau suivant donne les valeurs du volume spécifique et de la densité de divers corps qui correspondent à leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique normale.

TABLEAU XXII

VALEURS POUR LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION NORMALE

Des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée de quelques corps.

VAPEURS SATURÉES	Température d'ébullition sous la pression atmosphérique normale	VALEURS de $s(t)$ Volume de l'unité de masse	VALEURS de $d(t) = \frac{1}{s(t)}$ Masse de l'unité de volume	VALEURS de $\sigma(t)$
		Mèt. cube par kg	Kgr. par mèt. cube	
Eau.....	+ 100°,00	1,6505	0,606	0,0010
Ether.....	+ 34°,96	0,3398	2,943	0,0013
Alcool.....	+ 78°,30	0,6304	1,586	0,0013
Acétone.....	+ 56°,32	0,4710	2,123	0,0012
Chloroforme... ...	+ 60°,18	0,2267	4,411	0,0006
Chlorure de Carbone	+ 76°,52	0,1807	5,534	0,0006
Sulfure de Carbone.	+ 46°,25	0,3364	2,973	0,0008
Ammoniaque.....	— 32°,90	1,1472	0,872	0,0016
Anhydride sulfureux	— 10°,01	0,3287	3,042	0,0007

5. — **Chaleur externe de vaporisation. — Chaleur interne de vaporisation.** — Considérons **1** kilog. de liquide à la température **T**; transformons-le en vapeur saturée à la même température sous la tension de vapeur correspondante **p**.

Le principe de l'équivalence donne l'égalité

$$\mathbf{Er} = \mathfrak{C}_e + \mathbf{E}(\mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_0).$$

Or, d'après les notations adoptées,

$$\mathfrak{C}_e = \mathbf{pu} = \mathbf{p}[\mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})]$$

et par suite

$$(18)\quad \mathbf{r} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pu} + (\mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_0) = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{p}[\mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})] + (\mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_0).$$

La quantité de chaleur $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pu} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{p}[\mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})]$ est la quantité de chaleur équivalente au travail externe produit pendant la vaporisation. Zeuner lui a donné le nom de *Chaleur externe de vaporisation*.

L'équation (18) donne en outre la variation $(\mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_0)$ de l'énergie interne quand **1** kilog. de liquide à la température **T** passe à l'état de vapeur saturée à la même température.

La relation (18) donne

$$\mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_0 = \mathbf{r} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pu} = \mathbf{r} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{p}[\mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})].$$

On pose souvent

$$(19)\quad \rho_r = \mathbf{r} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pu} = \mathbf{r} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{p}[\mathbf{s}(\mathbf{T}) - \sigma(\mathbf{T})].$$

Zeuner a donné à cette grandeur le nom de *Chaleur interne de vaporisation.*

De la formule de Clapeyron on tire

$$(20)\quad \frac{\mathbf{r}}{\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pu}} = \mathbf{T}\,\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}.$$

L'étude de la courbe des tensions de vapeur permet de connaître les valeurs de $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$ en fonction de la température ; l'étude de la chaleur de vaporisation donne la relation qui existe entre cette grandeur et la température. La relation de Clapeyron permet alors de déterminer la chaleur externe de vaporisation $\left(\frac{1}{E} pu\right)$ et par suite au moyen de la formule (19) la chaleur interne de vaporisation.

TABLEAU XXIII

CHALEUR EXTERNE DE VAPORISATION : $\frac{1}{E} pu$

VAPEURS SATURÉES	CHALEUR EXTERNE DE VAPORISATION $\frac{1}{E} pu$	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau.....	$31{,}10 + 0{,}096\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3$	— 32°... + 232° cent.
Ether.....	$7{,}46 + 0{,}02747\,t - 0{,}0001354\,t^2$	0°... + 120° »
Acétone.....	$8{,}87 + 0{,}06185\,t - 0{,}0002845\,t^2$	0°... + 140° »
Chloroforme..... (Regnault)	$4{,}56 + 0{,}01797\,t - 0{,}0000367\,t^2$	0°... + 160° »
Chlorure de carbone (Regnault)	$3{,}43 + 0{,}01671\,t - 0{,}0000546\,t^2$	0°... + 160° »
Sulfure de carbone. (Regnault)	$7{,}21 + 0{,}02524\,t - 0{,}0000918\,t^2$	0°... + 150° »
Ammoniaque (Zeuner) (1)..	$30{,}248 + 0{,}06938\,t - 0{,}000235\,t^2$	— 40°... + 40° »
Anhydride sulfureux.....	$8{,}290 + 0{,}00575\,t - 0{,}0002375\,t^2$	— 30°... + 40° »

1. Formule déduite par Zeuner de certaines hypothèses sur l'équation de compressibilité de la vapeur d'ammoniaque. (Technische Thermodynamik. T. II, p. 240).

TABLEAU XXIV

CHALEUR INTERNE DE VAPORISATION : $\rho_T = r - \frac{1}{E} pu$

VAPEURS SATURÉES	CHALEUR INTERNE DE VAPORISATION	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau	$575{,}40 - 0{,}791\,t$	— 32°... + 232 cent
Ether (Regnault)	$85{,}54 - 0{,}10648\,t - 0{,}0007160\,t^2$	0°... + 120° »
Acétone (Regnault)	$131{,}63 - 0{,}20184\,t - 0{,}0006280\,t^2$	0°... + 140° »
Chloroforme (Regnault)	$62{,}44 - 0{,}11282\,t - 0{,}0000140\,t^2$	0°... + 160° »
Chlorure de carbone (Regnault)	$48{,}57 - 0{,}06844\,t - 0{,}0002080\,t^2$	0°... + 160° »
Sulfure de carbone (Regnault)	$82{,}79 - 0{,}11446\,t - 0{,}0004020\,t^2$	0°... + 150° »
Ammoniaque (Zeuner)	$284{,}617 - 0{,}71241\,t - 0{,}004479\,t^2$	— 40°... + 40° »
Anhydride sulfureux (1)	$83{,}580 - 0{,}39\,t + 0{,}000103\,t^2$	— 30°... + 40° »

6. — **Remarque de Gerrit Bakker.**

Posons $\mathbf{d}(T) = \frac{1}{\mathbf{s}(T)}$ $\quad \delta(T) = \frac{1}{\sigma(T)}$

$\delta(T)$ et $\mathbf{d}(T)$ sont les densités du liquide saturé et de la vapeur saturée. Gerrit Bakker (2) a énoncé la proposition suivante :

Le rapport

1. Cetfe formule et celle qui lui correspond dans le tableau XXIII ont été calculées au moyen de la formule qui représente entre 0° et 60° les expériences de M. Mathias sur la chaleur de vaporisation de l'anhydride sulfureux; l'extrapolation entre 0° et — 40° ne conduit pas à de mauvais résultats, ces températures étant très éloignées de la température critique.

2. Gerrit Bakker. Theorie der Vloeistoffen en Dampen. 1888. Schiedam.

$$\frac{\rho_T}{\delta(T) - d(T)}$$

a, pour un même corps, une valeur constante.

M. Mathias (1) a calculé les valeurs de ce rapport pour l'anhydride sulfureux et pour l'anhydride carbonique ; il a trouvé que cette constance n'était réalisée que d'une manière approchée.

7. — **Etude des variations des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée jusqu'à des températures voisines de la température critique.** — Nous avons étudié le système (liquide + vapeur) dans des conditions éloignées des conditions de l'état critique. Quand la température est voisine de la température critique on peut énoncer des propositions très importantes sur les relations qui existent entre les volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée.

MM. Cailletet et Mathias (2) ont déterminé directement par l'expérience jusqu'au voisinage de la température critique les densités du liquide saturé et de la vapeur saturée d'anhydride sulfureux. Leurs résultats sont représentés sur la *fig.* 11, dans laquelle les abscisses représentent les températures centigrades et les ordon-

1. E. Mathias. Dans sa thèse (Annales de Chimie et de Physique. 6e série. T. 21-1890). M. Mathias indique que pour l'anhydride sulfureux le rapport considéré par Gerrit Bakker diminue de **58,5** à **48,5** quand la température varie de **0°** à **60°**; d'autre part, dans un travail publié dans le Journal de Physique (3e série. T. 5-1896). M. Mathias indique qu'entre **63°** à **143°** ce rapport varie tantôt dans un sens tantôt dans l'autre et garde une valeur moyenne constante égale à **47,9**.

2. Cailletet et Mathias. Journal de Physique, 2e série, t. 5; 1886 — et t. 6t p. 414; 1887.

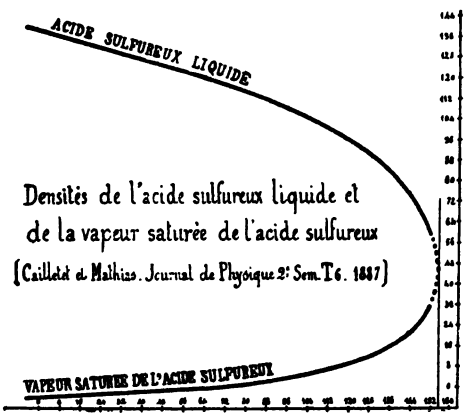


FIG. 11

données, les valeurs des densités multipliées par **100**. Le tableau suivant contient d'ailleurs quelques-uns des nombres obtenus par ces expérimentateurs. (Les densités y sont exprimées en kgram. par litre ou en grammes par cent.cube).

TABLEAU XXV

DENSITÉS DE SO^2 LIQUIDE ET EN VAPEUR

D'après MM. Cailletet et Mathias.

TEMPÉRATURES	DENSITÉS de l'Anhydride sulfureux en vapeur.	TEMPÉRATURES	DENSITÉS de l'Anhydride sulfureux liquide
7°,3	0,00624	0°	1,4355
10°,6	0,00703	62°,00	1,2523
22°,0	0,01019	89°,20	1,1589
31°,2	0,01338	113°,30	1,0545
41°,1	0,01905	126°,35	0,981
55°,4	0,02805	137°,25	0,8997
78°,7	0,04640	143°,75	0,8392
100°,6	0,07866	146°,60	0,8065
123°,0	0,1340	151°,75	0,7317
130°,0	0,1607	153°,00	0,7067
141°,5	0,2272	154°,30	0,6706
146°,5	0,2774	155°,05	0,6370
152°,5	0,3426		
154°,9	0,4017		

Complétons le tableau XXV par le suivant qui donne pour l'anhydride sulfureux les valeurs de la différence qui existe à chaque température entre le volume spécifique de la vapeur saturée et le volume spécifique du liquide saturé.

TABLEAU XXVI

VALEURS DE LA DIFFÉRENCE $[s(T) - \sigma(T)]$ POUR SO^2

D'après MM. Cailletet et Mathias.

TEMPÉRATURES CENTIGRADES	$s(T) - \sigma(T)$	TEMPÉRATURES CENTIGRADES	$s(T) - \sigma(T)$
0°	220,30	90°	15,67
10°	151,40	100°	12,19
20°	106,10	110°	9,40
30°	75,50	120°	7,11
40°	54,50	130°	5,21
50°	40,90	140°	3,49
60°	31,30	145°	2,69
70°	24,95	150°	1,96
80°	19,95		

M. Amagat (1) a donné pour l'anhydride carbonique liquide et pour la vapeur saturée de ce corps de degré en degré à partir de 0° jusqu'à la température de 31° très voisine de la température critique les valeurs des

1. Amagat. Comptes rendus. T. 103-1891 et T. 104, 1892, p. 1893.
— Journal de Physique, 3e série. T. I, p. 288 ; 1892.

densités $d(T)$ et $\delta(T)$. Voici quelques-uns des nombres déduits de ces déterminations.

TABLEAU XXVII

VALEURS DES VOLUMES SPÉCIFIQUES DE CO^2 LIQUIDE ET EN VAPEUR

D'après M. Amagat.

TEMPÉPATURES CENTIGRADES	$s(T) = \frac{1}{d(T)}$	$\sigma(T) = \frac{1}{\delta(T)}$	$s(T) - \sigma(T)$
0°	10,4	1,10	9,3
5°	8,9	1,13	7,7
10°	7,5	1,17	6,4
15°	6,3	1,23	5,1
20°	5,2	1,31	3,9
25°	4,2	1,42	2,8
30°	3,0	1,67	1,3
31°	2,6	1,86	0,7

8. — **Variations en fonction de la température des densités et des volumes spécifiques du liquide saturé de la vapeur saturée.** — L'étude de ces résultats d'expériences conduit immédiatement à énoncer les propositions suivantes.

1° *La densité du liquide saturé va en diminuant à mesure que la température s'élève ; inversement le volume* $\sigma(T)$ *du liquide saturé croît avec la température.*

2° *La densité de la vapeur saturée va en croissant à mesure que la température s'élève ; inversement, le*

volume $\mathbf{s}(T)$ *de la vapeur saturée décroît quand la température croît.*

3° La différence $[\delta(T) - \mathbf{d}(T)]$ *entre les densités du liquide saturé et de la vapeur saturée à une même température tend vers zéro lorsque cette température tend vers la température critique; en d'autres termes l'accroissement de volume* $[\mathbf{s}(T) - \sigma(T)]$ *qui accompagne la vaporisation tend vers zéro lorsque la température à laquelle la vaporisation se produit tend vers la température critique.*

On peut déduire immédiatement de là une conséquence importante. Comme nous l'avons vu plus haut, la chaleur de vaporisation tend vers zéro lorsque la température à laquelle la vaporisation se produit tend vers la température critique.

Au voisinage du point critique, un liquide peut donc se vaporiser dans un volume presque égal à celui qu'il occupe; en outre, cette vaporisation, n'absorbant qu'une très faible quantité de chaleur, peut se produire brusquement.

9. — **Vaporisation totale.** — Le phénomène que nous venons de définir est celui de la *vaporisation totale* observée dès 1822 par Cagniard de Latour (1) en portant l'eau, l'alcool, l'éther à des températures suffisamment élevées; dès 1848, Faraday (2) avait fixé à $+ \mathbf{30°,2}$ la température de vaporisation totale de l'anhydride carbonique.

1. Cagniard de Latour. Annales de Chimie et de Physique. T. XXI, p. 127; 1822.

2. Faraday. Poggendorff's Annalen, 2te; Ergänzungsband. p. 210; 1848.

10. — **Allures des courbes qui représentent les variations en fonction de la température des densités du liquide saturé et de la vapeur saturée de So^2. (Recherches de MM. Cailletet et Mathias).** — Considérons de nouveau les courbes de MM. Cailletet et Mathias qui représentent les variations en fonction de la température des densités du liquide saturé et de la vapeur saturée d'anhydride sulfureux.

Le coefficient angulaire de la tangente à la branche qui représente les variations de la densité de la vapeur saturée d'anhydride sulfureux est positif et a pour expression

$$\frac{d.(dT)}{dT} > 0 \qquad (21)$$

Or on a l'égalité $d(T) = \frac{1}{s(T)}$ et par suite

$$\frac{d.d(T)}{dT} = -\frac{1}{[s(T)]^2} \cdot \frac{ds(T)}{dT}.$$

L'inégalité (21), conduit donc à la suivante

$$\frac{ds(T)}{dT} < 0 \qquad (22)$$

De même le coefficient angulaire de la tangente à la branche qui représente les variations de la densité du liquide saturé est négatif et a pour expression

$$\frac{d.\delta(T)}{dT} < 0 \qquad (23)$$

De l'égalité $\delta(T) = \frac{1}{\sigma(T)}$, on déduit finalement

$$(24) \qquad \frac{d\sigma(T)}{dT} > 0$$

Enfin comme le montre la courbe étudiée les deux branches de courbes se raccordent en présentant *une tangente verticale* et ce raccordement se produit en un point dont l'abscisse est la température critique **155°,4** cent. de l'anhydride sulfureux.

On peut donc énoncer les propositions suivantes qui, d'après Clausius, ont été d'abord formulées à titre d'hypothèses par Van der Waals.

11. — Variations en fonction de la température des coefficients angulaires $\frac{d.d(T)}{dT}$ et $\frac{d.\delta(T)}{dT}$. —

1° La quantité $\frac{d.d(T)}{dT}$ *est toujours positive; elle croît au-delà de toute limite lorsque la température* T *tend vers la température critique* Θ.

2° Pour les liquides qui ne présentent pas de maximum de densité, la quantité $\frac{d\delta(T)}{dT}$ *est toujours négative ; sa valeur absolue croît au-delà de toute limite lorsque la température* T *tend vers la température critique* Θ.

Cette proposition est également vraie pour les liquides qui présentent un maximum de densité, pourvu que les températures auxquelles on étudie le système soient suffisamment élevées au-dessus de la température du maximum de densité.

Ces propositions sont évidentes sur la fig. 11 qui re-

présente les expériences de MM. Cailletet et Mathias sur l'anhydride sulfureux.

Si enfin nous tenons compte des inégalités (22) et (24), nous sommes conduits aux propositions suivantes qui sont corrélatives des précédentes.

12. — **Variations en fonction de la température des coefficients angulaires** $\frac{ds(T)}{dT}$ **et** $\frac{d\sigma(T)}{dT}$. — *1° La quantité* $\frac{ds(T)}{dT}$ *est toujours négative; sa valeur absolue croît au-delà de toute limite lorsque la température* T *tend vers la température critique* Θ *;*

2° Pour les liquides qui ne présentent pas de maximum de densité, la quantité $\frac{d\sigma(T)}{dT}$ *est toujours positive ; elle croît au-delà de toute limite lorsque la température* T *tend vers la température critique* Θ.

Cette proposition est également vraie pour les liquides qui présentent un maximum de densité, pourvu que les températures auxquelles on étudie les variations du volume spécifique soient suffisamment élevées au-dessus de la température du maximum de densité.

Ces propositions qui résultent immédiatement des expériences de MM. Cailletet et Mathias ont été retrouvées d'une manière très précise par M. Amagat (1) sur l'anhydride carbonique.

13. — **Loi du diamètre rectiligne (Mathias)** — Considérons la courbe de la *fig.* 11. Traçons les

1. Amagat. Journal de Physique, 3e série. T. 1, p. 288; 1892.

cordes verticales parallèles à l'axe des densités et prenons les milieux de ces cordes ; *la ligne qui joint ces milieux se confond très sensiblement avec une ligne droite qui passe par le point de tangente verticale où se raccordent les deux branches relatives au liquide saturé et à la vapeur saturée* c'est-à-dire par le point dont l'abscisse est égale à la température critique et dont l'ordonnée est égale à la densité critique ; *de plus cette ligne droite n'est pas verticale.*

Cette remarque d'abord faite pour l'anhydride sulfureux, puis trouvée exacte pour un certain nombre d'autre corps, a conduit M. Mathias (1) à la considérer comme générale et à lui donner le nom de *Loi du diamètre rectiligne.*

MM. Sydney Young et G.-L. Thomas (2) en ont vérifié l'exactitude pour cinq éthers composés ; toutefois, M. Sydney Young (3) a trouvé que ce diamètre avait une courbure prononcée pour les trois alcools méthylique, éthylique et propylique.

14. — **Conséquences de la loi du diamètre rectiligne.** — L'équation du diamètre rectiligne est

$$(25)\quad y = \frac{1}{2}\left[d(T) + \delta(T)\right] = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{s(T)} + \frac{1}{\sigma(T)}\right]$$

La tangente de l'angle que fait ce diamètre avec l'axe des températures est

1. E. Mathias. Annales de la Faculté des sciences de Toulouse. T. VI, M 1892.
2. Sydney Young et G. L. Thomas. Philosophical Magazine. 5e série. T. XXXIV, p. 507 ; 1892,
3. Sydney Young. Philosophical Magazine. 5e série. T. XXXIV, p. 503 ; 1892.

$$\frac{dy}{dT} = \frac{1}{2}\left[\frac{d.d(T)}{dT} + \frac{d\delta(T)}{dT}\right] =$$

$$-\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{[s(T)]^2}\cdot\frac{ds(T)}{dT} + \frac{1}{[\sigma(T)]^2}\cdot\frac{d\sigma(T)}{dT}\right\}$$

Lorsque la température T tend vers la température critique Θ, les volumes spécifiques $s(T)$ et $\sigma(T)$ tendent vers une même limite Σ et l'on a

$$(26)\quad \operatorname*{Lim.}_{T=\Theta}\frac{dy}{dT} = \frac{1}{2}\operatorname*{Lim.}_{T=\Theta}\left[\frac{d.d(T)}{dT} + \frac{d.\delta(T)}{dT}\right]$$

$$= -\frac{1}{2\Sigma^2}\operatorname*{Lim.}_{T=\Theta}\left[\frac{ds(T)}{dT} + \frac{d\sigma(T)}{dT}\right]$$

Or le diamètre rectiligne n'est pas vertical ; donc $\operatorname*{Lim.}_{T=\Theta}\frac{dy}{dT}$ a une valeur finie.

On peut donc énoncer la proposition suivante.

Lorsque la température T *tend vers la température critique* Θ, *les sommes* $\left[\frac{d.d(T)}{dT} + \frac{d.\delta(T)}{dT}\right]$, $\left[\frac{ds(T)}{dT} + \frac{d\sigma(T)}{dT}\right]$ *tendent vers des limites finies.*

On peut écrire

$$(27)\quad \frac{ds(T)}{dT} + \frac{d\sigma(T)}{dT} = \frac{d\sigma(T)}{dT}\left[1 + \frac{\frac{ds(T)}{dT}}{\frac{d\sigma(T)}{dT}}\right]$$

Lorsque la température T tend vers la température critique Θ, $\frac{d\sigma(T)}{dT}$ croît indéfiniment par des valeurs positives. Comme le second membre de l'équation (27)

tend vers une limite finie, il faut que la somme qui est entre parenthèses tende vers zéro.

Lorsque la température T *tend vers la température critique* Θ, *le rapport* $\frac{\frac{ds(T)}{dT}}{\frac{d\sigma(T)}{dT}}$ *tend vers* — 1 ; *il en est de même du rapport* $\frac{\frac{d.d(T)}{dT}}{\frac{d.\delta(T)}{dT}}$.

§ 4. — Energie Interne et Entropie d'un mélange de liquide et de vapeur. — Chaleurs spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée.

1. — **Titre d'une vapeur.** — Une vapeur *humide* est une vapeur contenant en suspension des gouttelettes liquides très fines : quand une vapeur ne contient pas de gouttelettes en suspension, on dit que cette vapeur est *sèche*.

Une vapeur humide est dite *au titre* x lorsque 1 kilog. de cette vapeur humide contient x kilog. de vapeur sèche et (1 — x) kilog. de liquide.

Si nous désignons par v le volume occupé par ce kilogramme de vapeur humide à la température T sous la tension de vapeur saturée à cette température, nous avons la relation

$$v = sx + (1 - x)\sigma$$

ou

$$(28) \qquad v = \sigma + x(s - \sigma) = \sigma + xu.$$

Sur une droite horizontale portons une longueur **ab** (*fig.* 12) proportionnelle à la masse (**1** kilog.) de la vapeur humide. En **a**, sur une perpendiculaire à **ab** portons une longueur **aA** proportionnelle à σ; en **b**; sur une autre perpendiculaire à **ab**, portons une longueur **bB** proportionnelle à $(\sigma + u)$ ou une longueur **A'B** proportionnelle à **u.** La longueur **aA** représente le volume occupé par **1** kilog. de liquide à la température **T**; la longueur **bB** représente le volume occupé par **1** kilog. de vapeur saturée à la même température **T** et sous la tension de vapeur saturée à cette température. Sur la ligne **ab** portons une longueur **ac** proportionnelle à la masse **x** de vapeur saturée sèche contenue dans **1** kilog. de vapeur humide, puis traçons la droite **cC** perpendiculaire à **ab** jusqu'à la rencontre de **AB**. Les triangles semblables **Ac'C**, **AA'B** montrent que la longueur **cC** représente le volume $\sigma + xu$ c'est-à-dire d'après la formule (28) le volume **v** de l'unité de masse de vapeur humide.

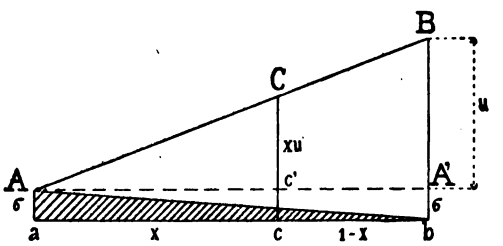


FIG. 12

Inversement, si on se donne le volume **cC** occupé par **1** kilog. de vapeur humide à la température **T** sous la pression **p** de vapeur saturée à cette température, la

masse **x** de vapeur sèche contenue dans cette masse de vapeur humide est représentée par **ac**; la masse **(1 — x)** de liquide est représentée par **cb**.

Quand la masse de vapeur humide n'est plus **1** kilog. mais est égale à **n** kilog., les longueurs **aA**, **bB**, **cC** doivent être multipliées par **n**.

On possède ainsi le moyen de résoudre par de simples proportions un problème qui se présente fréquemment dans les expériences sur les machines à vapeur : *Connaissant la pression, la masse, le volume d'un mélange d'eau liquide et de vapeur d'eau (vapeur humide), déterminer quelles sont les masses de la vapeur saturée sèche et de l'eau qui le constituent.*

Les tables de tension à vapeur saturée donnent la température **T** du mélange ainsi que le rapport $\frac{dp}{dT}$; la formule de Clapeyron donne la différence **u** de volume qui existe entre les mêmes masses de vapeur saturée sèche et de liquide saturé pris dans les mêmes conditions. On a donc les renseignements nécessaires pour effectuer la construction graphique indiquée et résoudre le problème précédent.

2. — **Energie interne de 1 kilog. de vapeur humide à t° cent. et au titre x.** — Considérons un système de masse égale à **1** kilog., dont les états initial et final sont les suivants :

Etat initial.. **1** kilog. d'eau à **0°** cent. ;

Etat final... **1** kilog. de vapeur humide à **t°** cent. contenant **x** kilog. de vapeur saturée sèche.

Si U_0 désigne l'énergie interne du système dans l'état initial et U l'énergie interne dans l'état final, le principe de l'équivalence donne

$$EQ - \mathfrak{C}_0 = E(U - U_0).$$

Comme nous voulons calculer la variation d'énergie interne $(U - U_0)$ nous pouvons considérer les modifications suivantes conduisant le système de l'état initial à l'état final définis plus haut.

1° Une masse x d'eau à la température de 0° cent. est d'abord chauffée de 0° à t° cent. puis transformée, sous la tension de vapeur saturée, en une masse x de vapeur saturée à la température t.

2° Une masse $(1 - x)$ d'eau à la température de 0° est portée à la température t.

La quantité de chaleur absorbée dans l'ensemble de ces deux modifications est

$$\lambda x + q(1 - x).$$

Le travail extérieur produit a pour expression

$$pxu$$

en négligeant le travail produit par l'augmentation de volume de l'eau liquide échauffée de 0° à t°. Une telle approximation suppose que *la température* t *est éloignée de la température critique du fluide qui se transforme.*

On a donc

$$E(U - U_0) = E\lambda x + Eq(1 - x) - pxu$$

d'où, d'après la relation

$$\lambda = q + r$$

on déduit

$$E(U - U_0) = Eq + Ex\left(r - \frac{1}{E} pu\right)$$

ou enfin, en remarquant que

$$(19) \qquad \rho_T = r - \frac{1}{E} pu$$

$$(29) \qquad U - U_0 = q + x\rho_T$$

Convenons de prendre égale à **0** *l'énergie interne de* **1** *kilog. d'eau à la température de* **0°** *cent.*, la formule précédente devient en y faisant $U_0 = 0$

$$(30) \qquad U = q + x\rho_T$$

En vertu de l'approximation faite plus haut, cette formule n'est vraie que *pour les températures éloignées de la température critique.*

Au lieu d'une transformation finie d'un mélange de liquide et de vapeur considérons une transformation infiniment petite de ce système. La variation d'énergie interne dans cette transformation est, d'après la formule (30),

$$(31) \qquad dU = dq + d[x\rho_T].$$

3. — **Potentiel thermodynamique isentropo-isobarique ou isentropo-isodynamique.** — Considérons une modification infiniment petite de l'unité de masse d'un système soumis uniquement à une pression normale et uniforme : le principe de l'équivalence appliqué à cette modification donne la relation

$$dQ = dU + \frac{1}{E} Pdv$$

qui peut s'écrire

$$dQ = d\left[U + \frac{1}{E} Pv\right] - \frac{1}{E} vdP.$$

Posons

$$X = EU + Pv \tag{32}$$

l'équation précédente devient

$$EdQ = dX - vdP. \tag{33}$$

La quantité de chaleur absorbée par le système qui passe de l'état initial **0** à l'état final **1** est

$$EQ = X_1 - X_0 - \int_{P_0}^{P_1} vdP \tag{34}$$

Si la modification considérée s'effectue à *pression constante*, les relations (33) et (34) deviennent

$$\begin{cases} EdQ = dX \\ EQ = X_1 - X_0 \end{cases} \tag{35}$$

Dans le cas où la modification étudiée est *adiabatique*, on a

$$X_1 - X_0 = \int_{P_0}^{P_1} vdP. \tag{36}$$

Si elle est effectuée d'une manière *adiabatique et à pression constante* (modification *isobaro-adiabatique*), *la fonction* **X** *définie par la relation* (32) *est constante.*

$$X_1 = X_0 \tag{37}$$

Tout ce que nous venons de dire est vrai quelle que soit la modification considérée. Si elle est *réversible* ou *si le travail des actions de viscosité et de frottement est négligeable*, le théorème de Carnot-Clausius donne, *pour une modification effectuée à pression constante,*

$$(38)\qquad dQ = TdS = \frac{1}{E}\,dX$$

Si une telle modification est adiabatique, elle est en même temps *isentropique* ($dS = 0$). On peut donc *dire que la fonction* X *est constante dans une modification isentropique effectuée à pression constante* (modification isobaro-isentropique).

Gibbs d'abord, puis M. Duhem (1) et enfin M. Ladislas Natanson (2) ont montré que dans les modifications isentropiques à pression constante, cette fonction

---

1. P. Duhem. Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique, t. I. p. 164.
Commentaire aux principes de la Thermodynamique, 3e partie (Journal de Mathématiques, 4e série, t. X, p. 272).

Si le système est défini par les variables α et β le travail produit pendant une modification infiniment petite a pour expression

$$d\mathfrak{T}_e = A\,d\alpha + B\,d\beta$$ (Voir p. 73 de cet ouvrage).

Si les actions A et B admettent un potentiel Ω, on a

$$d\mathfrak{T}_e = d\Omega$$

L'équation qui exprime le principe de l'équivalence s'écrit alors

$$E\,dQ = d\mathfrak{T}_e + E\,dU = d\Omega + E\,dU = d\,[EU + \Omega]$$

La fonction X a dès lors pour expression

$$X = EU + \Omega$$

C'est à la fonction prise sous cette forme générale que M. Duhem donne le nom de *Potentiel thermodynamique à entropie constante.*

2. Ladislas Natanson. Ueber Thermodynamische Potentiale (Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 10, 1892, p. 733).

M. Ladislas Natanson suppose que les actions A et B sont constantes et considère la fonction

$$X = EU + (A\alpha + B\beta)$$

Il lui donne le nom de *Potentiel Isentropo-isodynamique* (Isentropisch-isodynamisches Potential). La fonction EU reçoit le nom de *Potentiel isentropo-adynamique* (Isentropisch-adynamisches Potential). A l'expression $(A\alpha + B\beta)$, il donne le nom de *Viriel Thermodynamique* (das thermodynamische Virial). La fonction $\mathfrak{F} = E(U - TS)$ (Voir le vol. I de cette Thermodynamique) est le *Potentiel Isothermo-adynamique* (Isothermisch-adynamisches Potential) : la fonction $\Phi = \mathfrak{F} + (A\alpha + B\beta)$ est le *Potentiel Isothermo-isodynamique* (Isothermisch-isodynamisches Potential).

$\mathbf{X}$ jouait le même rôle que le *Potentiel thermodynamique à pression constante* $[\mathbf{E(U - TS) + Pv}]$ dans les modifications isothermiques à pression constante. De là le nom de *Potentiel thermodynamique isentropo-isobarique* ou *isentropo-isodynamique* que lui a donné M. Ladislas Natanson. La fonction $\frac{\mathbf{X}}{\mathbf{E}}$ a été introduite en Thermodynamique industrielle par Mollier (1) qui lui a donné le nom de *chaleur du corps* (Wärmeinhalt).

La fonction $\mathbf{X}$ prend une valeur très simple pour les gaz parfaits et les vapeurs saturées éloignées de leur point critique.

Pour les *gaz parfaits*, on a

$$\mathbf{X = Ec_vT + Pv}$$ (formule 29, chap. I)

ou, d'après la loi de Mariotte,

$$\mathbf{X = Ec_vT + R\sigma T}$$ (formule 12, chap. I)

ou, enfin, d'après la relation de Robert Mayer,

(39) $$\mathbf{X = Ec_pT}$$ (formule 32, chap. I)

Mollier donne à la quantité

$$\frac{\mathbf{X}}{\mathbf{E}} = \mathbf{c_pT}$$

le nom de *chaleur du gaz* (Gaswärmeinhalt).

Pour les vapeurs saturées éloignées de leur point

1. Mollier. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, p. 271, 1894. Nouveaux diagrammes appliqués à la Thermodynamique industrielle (Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 104e année, t. 107, janvier 1905).

critique, la fonction **X** a, d'après la relation (30) l'expression

$$\mathbf{X} = \mathbf{E}[\mathbf{q} + \mathbf{x}\rho_T] + \mathbf{x}\,\mathbf{pu}$$

ou

$$\mathbf{X} = \mathbf{E}(\mathbf{q} + \mathbf{xr}) \tag{40}$$

Si la vapeur est saturée et sèche, on a

$$\mathbf{X} = \mathbf{E}(\mathbf{q} + \mathbf{r}) = \mathbf{E}\lambda \tag{41}$$

Stodola, dans ses études sur les vapeurs, donne à la fonction $\frac{\mathbf{X}}{\mathbf{E}}$ le nom de *chaleur de la vapeur* (Dampfwärmeinhalt).

4. — **Remarque sur les transformations d'un mélange de liquide et de vapeur saturée.** — Nous nous proposons maintenant d'étudier les transformations que l'on peut faire subir à un système renfermant du liquide et de la vapeur en supposant remplies à chaque instant les conditions suivantes :

1° La température a, à chaque instant, la même valeur en tous les points du système ;

2° Le liquide et la vapeur sont, à chaque instant, saturés.

La première condition est sensiblement vérifiée dans tous les cas si le système est formé d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturée, c'est-à-dire si le liquide a la forme de gouttelettes très fines en suspension dans la vapeur, ou, en d'autres termes, si l'on a affaire à de la *vapeur humide*.

Les propositions que nous allons rencontrer sont encore vraies pour un système hétérogène formé d'une

masse liquide et d'une masse de vapeur toutes les fois que les modifications de ce système sont *lentes*.

La seconde condition mentionnée peut, dans certains cas, n'être pas réalisable ; il pourrait arriver, par exemple, qu'elle exige la formation d'une certaine quantité de vapeur, alors que le système ne contient plus de liquide, ou la condensation d'une certaine quantité de vapeur dans un système qui n'en renferme plus. Dans le premier cas, le système demeurera à l'état de vapeur homogène, mais qui deviendra de la vapeur non saturée ou, comme on dit, de la vapeur *surchauffée* ; dans le second cas, le système demeurera à l'état de liquide homogène, mais qui ne sera plus saturé.

5. — **Quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite de l'unité de masse d'une vapeur humide.** — Considérons une masse de vapeur humide (**1** Kgramme par exemple) au titre **x**. Faisons subir à cette masse de vapeur humide une transformation infiniment petite qui l'amène à une température différente et à un titre différent. Si **dQ** est la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation, le principe de l'équivalence donne la relation

$$\mathbf{dQ = dU + \frac{1}{E} pdv}$$

ou, en tenant compte de l'égalité (31),

$$\mathbf{dQ = dq + d[x\rho_r] + \frac{1}{E} pdv} \qquad (42)$$

Si on joint à cette relation d'une part l'équation (28) qui donne le volume spécifique de la vapeur humide et, d'autre part, l'équation de Clapeyron, on a tous les éléments nécessaires pour étudier les transformations réversibles d'un mélange de liquide et de vapeur ou, comme nous disons ici, d'une vapeur humide. Mais pour résoudre certains problèmes il est préférable de mettre l'équation fondamentale (42) sous des formes que nous allons maintenant indiquer.

6. — **Première transformation de l'équation** (42). — De l'équation (28) nous tirons

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{v} - \sigma}{\mathbf{u}}$$

L'équation (42) devient

$$(43) \quad \mathbf{dQ} = \mathbf{dq} + \mathbf{d}\left[\frac{\rho_T}{\mathbf{u}}(\mathbf{v} - \sigma)\right] + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\mathbf{pdv}$$

ou, en remarquant que, *pour les températures inférieures à la température critique on peut négliger les variations du volume spécifique* σ,

$$\mathbf{dQ} = \mathbf{dq} + \mathbf{vd}\left(\frac{\rho_T}{\mathbf{u}}\right) - \sigma\mathbf{d}\left(\frac{\rho_T}{\mathbf{u}}\right) + \left[\frac{\rho_T}{\mathbf{u}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\mathbf{p}\right]\mathbf{dv}$$

ou

$$(43\ bis) \quad \mathbf{dQ} = \mathbf{d}\left[\mathbf{q} + \mathbf{v}\frac{\rho_T}{\mathbf{u}} - \sigma\frac{\rho_T}{\mathbf{u}}\right] + \left[\frac{\rho_T}{\mathbf{u}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\mathbf{p}\right]\mathbf{dv}$$

Remarquons que les quantités $\mathbf{q}$, ρ_T, $\mathbf{u}$ étant des fonctions de la température $\mathbf{T}$ sont des fonctions de la tension de vapeur saturée $\mathbf{p}$ à cette température. Nous

pouvons donc écrire l'équation précédente sous la forme

$$dQ = \frac{d}{dp}\left[q + v\frac{\rho_T}{u} - \sigma\frac{\rho_T}{u}\right]dp + \left[\frac{\rho_T}{u} + \frac{1}{E}p\right]dv$$

ou en remarquant que l'on a

$$r = \rho_T + \frac{1}{E}pu$$

$$(44)\quad dQ = \left[\frac{d}{dp}\left(q - \sigma\frac{\rho_T}{u}\right) + v\frac{d}{dp}\left(\frac{\rho_T}{u}\right)\right]dp + \frac{r}{u}dv$$

D'autre part la relation (66) du chapitre I permet de mettre la quantité de chaleur absorbée **dQ** dans la transformation considérée sous la forme

$$dQ = \lambda dv + k dp$$

D'après la formule (44) les coefficients λ et **k** ont donc les expressions

$$(45)\quad \begin{cases} \lambda = \dfrac{d}{dp}\left(q - \sigma\dfrac{\rho_T}{u}\right) + v\dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{\rho_T}{u}\right) \\ k = \dfrac{r}{u} = \dfrac{1}{E}T\dfrac{dp}{dT} \end{cases}$$

(application de la formule de Clapeyron).

Mais on a

$$\frac{dq}{dp} = \frac{dq}{dT}\,\frac{dT}{dp} = \frac{\dfrac{dq}{dT}}{\dfrac{dp}{dT}}.$$

Si C_p désigne la chaleur spécifique du liquide sous la pression constante **p** et si la température est très inférieure à la température critique,

$$C_p = \frac{dq}{dT}$$

et l'on a

$$\frac{dq}{dp} = \frac{C_p}{\frac{dp}{dT}}. \tag{46}$$

D'un autre côté,

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{\rho_T}{u}\right) = \frac{d}{dT}\left(\frac{\rho_T}{u}\right)\frac{1}{\frac{dp}{dT}}$$

Mais on a

$$\frac{\rho_T}{u} = \frac{r}{u} - \frac{1}{E}p = \frac{1}{E}T\frac{dp}{dT} - \frac{1}{E}p$$

(application de la formule de Clapeyron)

et par suite

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] = \frac{1}{E}\left[T\frac{d^2p}{dT^2} + \frac{dp}{dT} - \frac{dp}{dT}\right] = \frac{1}{E}T\frac{d^2p}{dT^2} \tag{47}$$

On a donc finalement

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{\rho_T}{u}\right) = \frac{1}{E}T\frac{\frac{d^2p}{dT^2}}{\frac{dp}{dT}} = \frac{1}{E}T\frac{d}{dT}\left[\text{Log. nép.}\frac{dp}{dT}\right] \tag{47 bis}$$

7. — **Chaleur spécifique du liquide saturé.** — Nous venons de dire que si on élève de la valeur **T** à la valeur **T + dT** la température du liquide saturé, la quantité de chaleur absorbée par l'unité de masse de ce liquide est donnée par la formule

$$dq = C_p dT$$

En réalité lorsqu'on élève de **dT** la température du

liquide saturé en le maintenant sous la tension de vapeur saturée variable avec la température, on n'opère ni sous volume constant ni sous pression constante. En effet quand, sous tension de vapeur saturée, on élève la température du liquide saturé de la valeur $\mathbf{T}$ à la valeur $(\mathbf{T} + \mathbf{dT})$, le volume spécifique passe de la valeur σ $(\mathbf{T})$ à la valeur σ $(\mathbf{T} + \mathbf{dT})$ et la pression supportée par le liquide de la valeur $\mathbf{p}$ à la valeur $\mathbf{p} + \mathbf{dp}$. On doit donc écrire en tenant compte de la variation de pression qui accompagne la variation de température

$$\mathbf{dq} = \mathbf{C_p dT} + \mathbf{h dp}$$

Le coefficient $\mathbf{h}$ ayant la signification que nous lui avons donnée en établissant la formule (59) du chapitre I.

Mais la tension de vapeur saturée est une fonction de la température seule ; on peut donc écrire

$$\mathbf{dp} = \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}} \mathbf{dT}$$

et la quantité de chaleur $\mathbf{dq}$ peut se mettre sous la forme

$$\mathbf{dq} = \left(\mathbf{C_p} + \mathbf{h} \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}\right) \mathbf{dT} \tag{48}$$

Si on pose

$$\mathbf{m} = \mathbf{C_p} + \mathbf{h} \frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}} \tag{49}$$

l'égalité (48) devient

$$\mathbf{dq} = \mathbf{m dT} \tag{50}$$

La grandeur $\mathbf{m}$ est donc de même nature qu'une

chaleur spécifique. On lui donne le nom de *Chaleur spécifique du liquide saturé.*

Appelons $\mathbf{v}\ (\mathbf{P}, \mathbf{T})$ le volume spécifique du liquide sous la pression $\mathbf{P}$ à la température $\mathbf{T}$, la formule (62) du chapitre I donne

$$\mathbf{h} = -\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{E}}\left[\frac{\mathbf{dv}(\mathbf{P},\mathbf{T})}{\mathbf{dT}}\right]_{\mathbf{P}=\mathbf{p}}$$

$\mathbf{p}$ étant la tension de vapeur saturée du liquide à la température $\mathbf{T}$. (1)

L'expression (49) de la chaleur spécifique $\mathbf{m}$ devient alors

$$(51)\quad \mathbf{m} = \mathbf{C}_p - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{E}}\left[\frac{\mathbf{dv}(\mathbf{P},\mathbf{T})}{\mathbf{dT}}\right]_{\mathbf{P}=\mathbf{p}}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}$$

Or, aux températures très inférieures à la température critique, la quantité

$$\left[\frac{\mathbf{dv}(\mathbf{P},\mathbf{T})}{\mathbf{dT}}\right]_{\mathbf{P}=\mathbf{p}}$$

est très petite en valeur absolue. A ces températures on peut donc écrire avec une exactitude suffisante

$$\mathbf{m} = \mathbf{C}_p$$

Mais une telle approximation n'est plus permise aux environs du point critique.

---

1. L'expression $\left[\frac{\mathbf{dv}(\mathbf{P},\mathbf{T})}{\mathbf{dT}}\right]_{\mathbf{P}=\mathbf{p}}$ se calcule de la manière suivante. Au moyen de la relation $\mathbf{P} = \mathbf{f}(\mathbf{v}, \mathbf{T})$ qui, dans l'état d'équilibre, relie le volume spécifique d'un corps à la pression qu'il supporte et à sa température, on calcule la dérivée $\left(\frac{\mathbf{dv}}{\mathbf{dT}}\right)_{\mathbf{P}}$ en considérant $\mathbf{P}$ et $\mathbf{T}$ comme deux variables indépendantes. Dans cette dérivée on fait alors la pression $\mathbf{P}$ égale à la tension de vapeur saturée à la température $\mathbf{T}$.

8. — **Deuxième transformation de l'équation** (42). — Dans l'équation (43) mettons en évidence les variables **T** et **v**. Nous avons en remarquant que, pour *les températures très inférieures à la température critique on peut négliger les variations du volume spécifique σ du liquide avec la température,*

$$dQ = \left[C_p - \sigma \frac{d}{dT}\left(\frac{\rho_T}{u}\right)\right] dT + d\left(v \frac{\rho_T}{u}\right) + \frac{1}{E} pdv$$

Posons

$$(52) \quad \omega = C_p - \sigma \frac{d}{dT}\left(\frac{\rho_T}{u}\right) = C_p - \frac{T}{E} \sigma \frac{d^2p}{dT^2}$$

l'équation précédente devient

$$dQ = \omega dT + d\left(v \frac{\rho_T}{u}\right) + \frac{1}{E} pdv$$

En développant on trouve

$$d\left[v \frac{\rho_T}{u}\right] = \frac{\rho_T}{u} dv + v d\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

ou, en appliquant la formule de Clapeyron,

$$\frac{1}{E} pdv + d\left[v \frac{\rho_T}{u}\right] = \frac{1}{E} T \frac{dp}{dT} dv + \frac{1}{E} vT \frac{d^2p}{dT^2} dT$$

$$= \frac{1}{E} T \left[\frac{dp}{dT} dv + v \frac{d^2p}{dT^2} dT\right] = \frac{1}{E} T d\left[v \frac{dp}{dT}\right].$$

On peut donc écrire

$$(53) \quad dQ = \omega dT + \frac{1}{E} T d\left[v \frac{dp}{dT}\right].$$

Cette forme a été employée par E. Herrmann (1).

---

1. Herrmann. Compendium des mechanischen Wärmetheorie. (Berlin 1879, p. 123-139).

On peut se proposer de calculer ω au moyen de la formule (52).

La formule (7) donne

$$(7) \qquad \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = m\alpha^{\tau} + n\beta^{\tau}.$$

On en déduit en prenant la dérivée par rapport à la température **t**,

$$(54) \qquad \frac{1}{p} \cdot \frac{d^2p}{dt^2} = [m\alpha^{\tau} + n\beta^{\tau}]^2 + [m'\alpha^{\tau} + n'\beta^{\tau}]$$

en posant

$$(55) \qquad m' = m \text{ log. nép. } \alpha \qquad n' = \text{log. nép. } \beta$$

On en déduit

$$(46)\ \omega = C_p - \frac{273 + t}{E} \sigma p \left\{ (m\alpha^{\tau} + n\beta^{\tau})^2 + (m'\alpha^{\tau} + n'\beta^{\tau}) \right\}.$$

En partant de cette formule, Zeuner a calculé pour l'eau les valeurs de ω entre **0°** et **200°** cent. Il a trouvé que, dans ces limites étendues, on avait $\omega = 1$. Herrmann a calculé les valeurs de cette quantité pour diverses substances ; il a trouvé pour valeurs moyennes à des températures très inférieures à la température critique les nombres

Ether.....	**0,532**	Chlorure de carbone.	**0,201**
Chloroforme.	**0,232**	Sulfure de carbone...	**0,235**

Remarque. — En réalité, comme le montrent ces nombres, le coefficient ω diffère très peu de la chaleur spécifique C_p aux températures très inférieures à la température critique. Cela résulte d'ailleurs de l'équation (43). En effet aux températures très inférieures à la température critique, le volume σ du liquide saturé est négligeable devant le volume total **v** de l'unité de masse de la vapeur humide ou devant le volume spécifique de la vapeur saturée. On a donc

$$dQ = C_p dT + d\left(v\frac{\rho_T}{u}\right) + \frac{1}{E}pdv$$

ou

$$(53\ bis)\qquad dQ = C_p dT + \frac{1}{E}Td\left[v\frac{dp}{dT}\right]$$

9. — **Troisième transformation de l'équation** (42). — Différencions l'équation (28) en *négligeant les variations du volume spécifique* σ *du liquide saturé* (cas des températures très inférieures à la température critique), nous trouvons

$$dv = d(xu)$$

$$\frac{1}{E}pdv = \frac{1}{E}pd(xu) = \frac{1}{E}d(pux) - \frac{1}{E}xudp$$

Portons la valeur de $\frac{1}{E}pdv$ dans l'équation (42),

$$dQ = dq + d[x\rho_T] + \frac{1}{E}d(pux) - \frac{1}{E}xudp.$$

Or, nous avons

$$xr = x\rho_T + \frac{1}{E}xpu$$

et, d'après la formule de Clapeyron,

$$\frac{xr}{T}dT = \frac{1}{E}xudp.$$

La formule précédente devient alors

$$dQ = C_p dT + d(xr) - \frac{xr}{T}dT$$

ou

$$(57)\qquad dQ = C_p dT + Td\left[\frac{xr}{T}\right]$$

Cette forme est due à Clausius.

On peut la transformer en introduisant l'entropie Σ de l'unité de masse du liquide saturé.

On a en effet

$$dq = C_p dT = T d\Sigma$$

et par suite

$$dQ = T d\Sigma + T d\left[\frac{xr}{T}\right]$$

ou enfin

$$(58) \qquad dQ = T d\left[\Sigma + \frac{xr}{T}\right]$$

10. — **Quatrième transformation de l'équation** (42). — L'équation (57) s'écrit en développant le second membre

$$dQ = C_p dT + x dr + r dx - x \frac{r}{T} dT$$

En ajoutant et retranchant $xC_p dT$, on trouve

$$dQ = (1 - x) C_p dT + r dx + x \left(C_p + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right) dT.$$

Posons

$$(59) \qquad m' = C_p + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = C_p + T \frac{d}{dT}\left(\frac{r}{T}\right)$$

l'équation précédente devient

$$(60) \qquad dQ = (1 - x) C_p dT + r dx + x m' dT.$$

11. — **Chaleur Spécifique de la vapeur saturée.** — Considérons les termes du second membre de cette équation. Le premier terme $[(1-x) C_p dT]$ représente la quantité de chaleur absorbée par la masse $(1-x)$ de liquide saturé contenue dans l'unité de masse de vapeur humide lorsque la température s'élève de dT. Cette

élévation de température est accompagnée de la production d'une masse **dx** de vapeur sèche ; le second terme représente la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation. Le troisième terme représente la quantité de chaleur absorbée par la masse **x** de vapeur sèche contenue dans l'unité de masse de vapeur humide lorsque la température s'élève de **dT**, *la vapeur restant saturée*. La quantité $\mathbf{m'}$ joue donc le rôle d'une chaleur spécifique ; $\mathbf{m'}$ n'est pas la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante ou sous volume constant ; en effet dans l'opération où on porte cette vapeur de la température **T** à la température $\mathbf{T + dT}$, le volume spécifique de la vapeur passe de la valeur $\mathbf{s(T)}$ à la valeur $\mathbf{s(T+dT)}$ et en même temps la pression passe de la valeur **p** à la valeur $\mathbf{p + dp}$. On donne à la quantité $\mathbf{m'}$ le nom de *Chaleur Spécifique de la vapeur saturée*.

La relation (59) due à Clausius permet de calculer la chaleur spécifique de la vapeur saturée *aux températures très inférieures à la température critique*.

12. — **Cas des températures voisines de la température critique**. — Dans le cas où la température est voisine de la température critique, la relation (60) doit être remplacée par la suivante

$$\mathbf{dQ = (1 - x)\,mdT + rdx + xm'dT} \tag{61}$$

dans laquelle **m** est la chaleur spécifique du liquide saturé que nous avons définie plus haut.

On peut en effet raisonner de la manière suivante.

Considérons la vapeur humide de masse égale à

l'unité et au titre **x**. Soit **dQ** la quantité de chaleur absorbée par ce système durant la transformation infiniment petite dans laquelle la température **T** et le titre **x** passent de ces valeurs aux valeurs infiniment voisines **T + dT** et **x + dx**. Cette quantité de chaleur est employée :

1° A élever sous tension de vapeur saturée, de **dT** la température de la masse **1 — x** du liquide saturé (on peut négliger vis-à-vis de **x** la variation **dx** pendant la transformation élémentaire).

2° A élever de **dT** la température de la masse **x** de vapeur en la maintenant saturée ;

3° A vaporiser la masse **dx** de liquide à la température **T**.

C'est que qu'exprime l'équation (61).

A cette transformation appliquons le principe de l'équivalence. Le travail produit par le système est égal à

$$\mathbf{pdv} = \mathbf{p}\left[\frac{\mathbf{d}\sigma}{\mathbf{dT}}\,\mathbf{dT} + \mathbf{x}\,\frac{\mathbf{d}(\mathbf{s}-\sigma)}{\mathbf{dT}}\,\mathbf{dT} + (\mathbf{s}-\sigma)\,\mathbf{dx}.\right]$$

La variation d'énergie interne **dU** est égale à **EdQ — pdv** ; cette dernière quantité est donc une différentielle exacte.

Or on a

$$\begin{aligned}\mathbf{EdQ} - \mathbf{pdv} &= \mathbf{E}[(\mathbf{m}'-\mathbf{m})\,\mathbf{x} + \mathbf{m}]\,\mathbf{dT} + \mathbf{E}r\,\mathbf{dx} \\ &\quad - \mathbf{p}\,\frac{\mathbf{d}\sigma}{\mathbf{dT}}\,\mathbf{dT} - \mathbf{px}\,\frac{\mathbf{d}(\mathbf{s}-\sigma)}{\mathbf{dT}}\,\mathbf{dT} - \mathbf{p}\,(\mathbf{s}-\sigma)\,\mathbf{dx} \\ &= \mathbf{E}\left[(\mathbf{m}'-\mathbf{m})\,\mathbf{x} + \mathbf{m} - \frac{\mathbf{p}}{\mathbf{E}}\,\frac{\mathbf{d}\sigma}{\mathbf{dT}} - \frac{\mathbf{p}}{\mathbf{E}}\right. \\ &\qquad \left.\mathbf{x}\,\frac{\mathbf{d}(\mathbf{s}-\sigma)}{\mathbf{dT}}\right]\mathbf{dT} + [\mathbf{E}r - \mathbf{p}(\mathbf{s}-\sigma)]\,\mathbf{dx}\end{aligned}$$

La condition exprimant que $(EdQ - pdv)$ est une différentielle exacte donne

$$E\left[(m'-m) - \frac{p}{E}\cdot\frac{d(s-\sigma)}{dT}\right] = E\frac{dr}{dT} - \frac{dp}{dT}(s-\sigma) - p\frac{d(s-\sigma)}{dT}$$

ou

$$(62)\quad \frac{dr}{dT} + m - m' = \frac{1}{E}(s-\sigma)\frac{dp}{dT}$$

d'où enfin, en appliquant la formule de Clapeyron,

$$(63)\quad m'-m = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = T\frac{d}{dT}\left(\frac{r}{T}\right)^{(1)}$$

On voit facilement que cette formule diffère de la formule (59) applicable aux températures très inférieures à la température critique en ce que C_p est remplacé par m.

Enfin si l'on remarque que l'on a

$$\lambda = q + r$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{dq}{dT} + \frac{dr}{dT} = m + \frac{dr}{dT}$$

On trouve

$$(64)\qquad Tm' = T\frac{d\lambda}{dT} - \lambda + q$$

---

1. On peut obtenir cette formule sans se servir de la formule de Clapeyron. Il suffit d'appliquer le théorème de Carnot-Clausius à la transformation infiniment petite du mélange de liquide et de vapeur que nous avons définie plus haut. Il suffit d'écrire que $\frac{dQ}{T} = \frac{(m'-m)x+m}{T}dT + \frac{r}{T}dx$ est une différentielle exacte. La condition pour qu'il en soit ainsi est: $\frac{m'-m}{T} = \frac{T\frac{dr}{dT} - r}{T^2}$ d'où on déduit l'équation (63).

13. — **Variations en fonction de la température de la chaleur spécifique d'un liquide saturé.** — Nous allons voir des applications de ces diverses relations. M. Mathias (1) a mesuré les valeurs de la chaleur spécifique de l'anhydride sulfureux liquide et saturé aux températures comprises entre — **20°** cent. et la température critique **156°** cent. Il a trouvé les résultats suivants.

TABLEAU XXVIII

CHALEURS SPÉCIFIQUES DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIQUIDE SATURÉ

t = T − 273	m	t = T − 273	m
— 20° Cent.	+ 0,315	+ 110° Cent.	+ 0,442
— 10°	0,316	+ 120°	0,470
0°	0,317	+ 130°	0,510
+ 10°	0,3195	+ 135°	0,550
+ 20°	0,324	+ 140°	0,620
+ 30°	0,330	+ 145°	0,720
+ 40°	0,338	+ 148°	0,800
+ 50°	0,347	+ 150°	0,872
+ 60°	0,359	+ 151°	0,920
+ 70°	0,372	+ 152°	0,980
+ 80°	0,387	+ 153°	1,070
+ 90°	0,403	+ 154°	1,355
+ 100°	0,422	+ 155°	1,800
		+ 155°,5	2,85

1. Mathias. Calorimètrie des liquides saturés. [Journal de Physique 3e série. T. V. 1896] Annales de la Falculté des Sciences de Toulouse. T. X., M ; 1896.

Ce tableau nous montre que la chaleur spécifique de l'anhydride sulfureux liquide et saturé est toujours positive et va en croissant très rapidement lorsqu'on s'approche de la température critique. Ce résultat est général.

On démontre en effet (1) la proposition suivante.

La chaleur spécifique **m** *du liquide saturé est toujours positive; elle est infinie au point critique.*

Pour les liquides qui, comme l'eau, admettent un maximum de densité, cette conclusion demeure vraie même pour les températures inférieures au maximum de densité. En effet, pour ces températures, on a sensiblement.

$$\mathbf{m} = C_p$$

14. — **Variations en fonction de la température de la chaleur spécifique d'une vapeur saturée.** — M. Mathias (2) a déterminé directement par l'expérience les chaleurs spécifiques de la vapeur saturée d'anhydride sulfureux entre **0°** et **155°**, température voisine de la température critique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

---

1. La démonstration de cette proposition dépasserait les limites de cet ouvrage élémentaire; on la trouvera dans P. Duhem. Traité Elémentaire de mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. T. II. — p. 217.

2. E. Mathias. Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse. t. X. M; 1896

TABLEAU XXIX

CHALEURS SPÉCIFIQUES DE LA VAPEUR SATURÉE D'ANHYDRIDE SULFUREUX

t = T − 273	m'	t = T − 273	m'
0°	− 0,410	+ 110°	+ 0,062
+ 10°	− 0,390	+ 114° environ Point d'inversion	0
+ 20°	− 0.357	+ 120°	− 0,078
+ 30°	− 0,330	+ 125°	− 0,176
+ 40°	− 0,300	+ 130°	− 0,306
+ 50°	− 0,270	+ 135°	− 0,452
+ 60°	− 0,235	+ 140°	− 0,620
+ 70°	− 0,205	+ 145°	− 0,848
+ 80°	− 0,165	+ 150°	− 1,253
+ 90°	− 0,095	+ 155°	− 3,850
+ 97°,5	Point d'inversion 0		
+ 100°	+ 0,027		
+ 106°	Maximum		

La chaleur spécifique de la vapeur saturée d'anhydride sulfureux, négative et croissante aux basses températures, s'annule en un premier point d'inversion I_1 dont la température est voisine de + **97°, 5** cent.; elle continue à croître par valeurs positives, passe par un maximum à une température voisine de + **106°** cent., décroît ensuite et s'annule en un second point d'inversion I_2 dont la température est d'environ + **114°** cent. Aux températures plus élevées elle est négative et sa valeur absolue croît rapidement. La fig. 13 représente les variations de cette chaleur spécifique en fonction de la température : la forme de la courbe indique nettement

l'existence d'une asymptote verticale correspondant à la température critiquede l'anhydride sulfureux.

La chaleur spécifique d'une vapeur saturée ne présente pas nécessairement deux points d'inversion comme nous venons de le constater pour l'anhydride

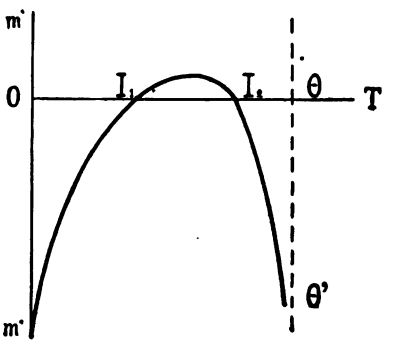


FIG. 13

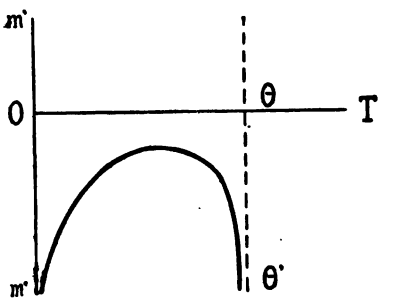


FIG. 14

sulfureux. Elle peut être représentée par une courbe analogue à celle de la fig. 14. Elle est alors infinie et négative à la température du zéro absolu, passe par un maximum sans s'annuler, et devient de nouveau infinie et négative à la température critique.

On ne peut donc énoncer que la proposition générale suivante.

1° Aux très basses températures, la chaleur spécifique de vapeur saturée est négative, très grande en valeur absolue et croissante avec la température ;

2° La chaleur spécifique de vapeur saturée est négative lorsque la température T *est suffisamment voisine de la température critique* Θ *; lorsque* T *tend vers* Θ, *la valeur absolue de cette chaleur spécifique croît au-delà de toute limite.*

En partant de la formule (64), on peut calculer pour

TABLEAU XXX

CHALEURS SPÉCIFIQUES DE VAPEURS SATURÉES

divers corps les formules empiriques donnant les valeurs de **m'** en fonction de la température.

VAPEURS SATURÉES	CHALEUR SPÉCIFIQUE DE VAPEUR SATURÉE $m'(273+t)$	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau (1)	$-523{,}235 + t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3$	0° ..... 200° Cent.
Ether (1)	$28{,}85 + 0{,}2257\,t - 0{,}0002597\,t^2$	0° ..... 120° »
Acétone (1)	$-40{,}473 + 0{,}2247\,t - 0{,}0001195\,t^2$	0° ..... 140° »
Chloroforme (1)	$-29{,}462 + 0{,}2323\,t - 0{,}0000507\,t^2$	0° ..... 160° »
Chlorure de Carbone (1)	$-12{,}087 + 0{,}1041\,t - 0{,}000081\,t^2$	0° ..... 160° »
Sulfure de Carbone (1)	$-50{,}139 + 0{,}0101\,t - 0{,}0003308\,t^2$	0° ..... 150° »
Anhydride sulfureux (1)	$-110{,}161 + 0{,}2827\,t + 0{,}000466\,t^2$	0° ..... 60° »
Anhydride sulfureux (2)	$-111{,}93 + 0{,}25852\,t + 0{,}00482\,t^2$	0° ..... 60° »
Anhydride sulfureux (3)	$(273+t)(m'-m) = -\dfrac{12940{,}2 + 40{,}8\,t}{\sqrt{90(156-t) - 0{,}2(156-t)^2}}$	+ 115° .. + 156° »
Ammoniaque (4)	$-329{,}511 + 0{,}504\,t - 0{,}0101\,t^2$	0° ..... 50° »
Anhydride carbo^{que} (3)	$(273+t)(m'-m) = -\dfrac{15256{,}532 + 83{,}013\,t}{\sqrt{117{,}303(31-t) - 0{,}466(31-t)^2}}$	− 30° ..... + 31° »

1. Formule empirique calculée au moyen de la relation (64) et des formules empiriques contenues dans les tableaux XVIII et XX.

2. Formule empirique représentant les expériences de M. Mathias.

3. Formule empirique calculée au moyen de la relation (63) et de la formule empirique contenue dans le tableau XX.

4. Formule empirique représentant les résultats des expériences de M. Dieterici (Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie, 11e année, mars 1904, p. 50). Par une méthode que nous indiquerons plus loin, M. Dieterici mesure la chaleur spécifique **m**; il déduit ensuite la chaleur spécifique **m'** de la relation (63) en représentant la chaleur de vaporisation **r** de l'ammoniaque par la formule empirique

$$T = 27{,}15\sqrt{T_K - T} = 27{,}15\sqrt{t_K - t}$$

t_K étant la température critique centigrade

16. — **Forme que prend l'équation (57) pour les températures voisines de la température critique.** — L'équation (61) s'écrit

$$dQ = mdT + (m' - m)\,xdT + rdx$$

ou, d'après la relation (63),

$$dQ = mdT + xT\frac{d}{dT}\left(\frac{r}{T}\right)dT + T\frac{r}{T}dx$$

ou enfin

$$(65) \qquad dQ = mdT + Td\left[\frac{xr}{T}\right]$$

Telle est la forme que prend l'équation (57) pour les températures voisines de la température critique.

La relation (65) peut se transformer au moyen de la formule de Clapeyron.

Si **v** est le volume du système [**1** kgramme de vapeur humide] à la température **T** sous la pression de vapeur saturée à cette température, la relation (28) donne

$$v = \sigma + xu$$

et la formule de Clapeyron fournit la relation

$$\frac{r}{T} = \frac{1}{E}u\frac{dp}{dT}$$

ou

$$\frac{xr}{T} = \frac{1}{E}xu\frac{dp}{dT} = \frac{1}{E}(v - \sigma)\frac{dp}{dT}$$

L'équation (65) devient alors

$$(65\ bis) \qquad dQ = mdT + \frac{T}{E}d\left\{(v - \sigma)\frac{dp}{dT}\right\}$$

Il est facile de voir qu'aux températures éloignées du point critique cette relation redonne l'équation

(53 *bis*). En effet, dans ces conditions on a $\mathbf{m} = \mathbf{C}_p$ et le volume spécifique σ est négligeable devant le volume **v**.

17. — **Expression de la quantité de chaleur absorbée dans la transformation à volume constant d'une vapeur humide. — Chaleur spécifique interne du liquide saturé.** — La forme de l'équation (65 *bis*) est commode pour l'étude des transformations à volume constant d'une vapeur humide à des températures voisines de la température critique.

Supposons en effet que le volume **v** du système reste constant; nous avons la série des transformations suivantes :

$$\mathbf{T}d\left\{(\mathbf{v}-\sigma)\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}\right\} = \mathbf{T}(\mathbf{v}-\sigma)\frac{\mathbf{d^2p}}{\mathbf{dT^2}}\mathbf{dT} - \mathbf{T}\frac{\mathbf{d\sigma}}{\mathbf{dT}}\cdot\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}\mathbf{dT}$$

$$\mathbf{d}\left\{(\mathbf{v}-\sigma)\left(\mathbf{T}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}-\mathbf{p}\right)\right\} = (\mathbf{v}-\sigma)\,\mathbf{d}\left[\mathbf{T}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}-\mathbf{p}\right] - \left(\mathbf{T}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}-\mathbf{p}\right)\frac{\mathbf{d\sigma}}{\mathbf{dT}}\mathbf{dT}$$

$$= (\mathbf{v}-\sigma)\,\mathbf{T}\frac{\mathbf{d^2p}}{\mathbf{dT^2}}\mathbf{dT} - \mathbf{T}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}\frac{\mathbf{d\sigma}}{\mathbf{dT}}\mathbf{dT} + \mathbf{p}\frac{\mathbf{d\sigma}}{\mathbf{dT}}\mathbf{dT}$$

On déduit de là

$$\mathbf{d}\left\{(\mathbf{v}-\sigma)\left(\mathbf{T}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}-\mathbf{p}\right)\right\} = \mathbf{T}\,\mathbf{d}\left\{(\mathbf{v}-\sigma)\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}\right\} + \mathbf{p}\frac{\mathbf{d\sigma}}{\mathbf{dT}}\mathbf{dT}$$

ou, en portant dans l'équation (65 *bis*),

$$\mathbf{dQ} = \mathbf{m}\,\mathbf{dT} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{d}\left\{(\mathbf{v}-\sigma)\left(\mathbf{T}\frac{\mathbf{dp}}{\mathbf{dT}}-\mathbf{p}\right)\right\} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{p}\frac{\mathbf{d\sigma}}{\mathbf{dT}}\mathbf{dT}$$

ou bien

$$dQ = \left(m - \frac{1}{E} p \frac{d\sigma}{dT}\right) dT + \frac{1}{E} d\left\{(v-\sigma)\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\right\}$$

Mais on a

$$\rho_T = r - \frac{1}{E} pu = \frac{1}{E} Tu \frac{dp}{dT} - \frac{1}{E} pu$$

$$= \frac{1}{E} u \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)$$

$$x\rho_T = \frac{1}{E} xu \left(T\frac{dp}{dT} - p\right) = \frac{1}{E} (v-\sigma)\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)$$

La formule précédente s'écrit donc définitivement,

$$(66) \qquad dQ = \left(m - \frac{1}{E} p \frac{d\sigma}{dT}\right) dT + d\left\{x\rho_T\right\}$$

Posons

$$(67) \qquad m_i = m - \frac{1}{E} p \frac{d\sigma}{dT}$$

Cette grandeur m_i est de la nature d'une chaleur spécifique. M. Dieterici lui donne le nom de *Chaleur spécifique interne du liquide saturé* (1).

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation *à volume constant* d'une vapeur humide jusqu'aux environs du point critique a donc pour expression

$$(68) \qquad dQ = m_i\, dT + d\left\{x\rho_T\right\}$$

Remarque. — Aux températures éloignées de la température critique, on a $m = C_p\, xu = v$; le terme qui contient en facteur $\frac{d\sigma}{dT}$ est très petit. Dans ces conditions, la formule (66) devient

1. Dieterici. Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans. (Annalen der Physik, 4e série. T. 12, 1903, p. 154.)

$$dQ = C_p dT + v \frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] dT = \left\{ C_p + xu \frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] \right\} dT$$

Nous retrouverons plus loin cette formule. (Voir § 8.)

Si le système étudié, au lieu d'avoir une masse égale à l'unité, a une masse égale à M, l'équation (68) s'écrit

$$dQ' = MdQ = Mm_i dT + d \left\{ Mx\rho_T \right\}$$

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation à volume constant effectuée entre les températures T_0 et T_1 a pour expression

$$(69) \qquad Q' = M \int_{T_0}^{T_1} m_i dT + M \left[x_1 \rho_{T_1} - x_0 \rho_{T_0} \right].$$

On peut déterminer directement par l'expérience la quantité de chaleur Q'; d'autre part, on peut donner aux masses Mx_1 et Mx_0 de vapeur saturée des valeurs assez petites pour qu'il soit possible de faire des approximations dans le calcul des termes $Mx_1\rho_{T_1}$ et $Mx_0\rho_{T_0}$. L'équation (69) permet de connaître la quantité $\int_{T_0}^{T_1} m_i dT$ et par suite la chaleur spécifique m_i. L'équation (67) donne alors les valeurs de m ou de C_p si le système est éloigné de son état critique. Enfin la relation (63) conduit à la connaissance des valeurs de m'. C'est cette méthode que M. Dieterici a suivie pour déterminer les chaleurs spécifiques de l'ammoniaque liquide saturée et de l'ammoniaque en vapeur saturée (1).

18. — **Entropie de l'unité de masse du liquide saturé à la température t.** — Considérons 1 kgr. de liquide saturé, d'eau par exemple, et chauffons-le sous tension de vapeur saturée de la tempéra-

1. Comme le fait remarquer avec raison M. Mathias (Journal de Physique, 4e série, t. III, décembre 1904, p. 939), cette méthode qui déduit les valeurs de la chaleur spécifique de la vapeur saturée de la mesure expérimentale de la chaleur spécifique du liquide saturé et de celle de la chaleur de vaporisation, donne des résultats entachés des erreurs commises dans les deux déterminations. La méthode générale donnée par M. Mathias pour l'étude calorimétrique des fluides saturés est, à ce point de vue, bien préférable; elle permet en effet de mesurer d'un côté la chaleur spécifique du liquide saturé et de l'autre la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

ture de $0°$ cent. à la température de $t°$ cent. Quelle est la variation de l'entropie du système durant cette modification ?

Etat initial. — 1 kilog. d'eau à $0°$ cent. sous tension de vapeur saturée ;

Etat final. — 1 kilog. d'eau à $t°$ cent. sous tension de vapeur saturée.

Soit Σ_0 l'entropie du système dans l'état initial ;

Σ_t son entropie dans l'état final.

Nous avons, puisque la modification est réversible,

$$(70) \qquad \Sigma_t - \Sigma_0 = \int_0^t \frac{dq}{273 + t}$$

Si nous adoptons pour q la formule de Clausius,

$$q = 1{,}013\ t$$

La formule (70) devient :

$$(70\ bis) \quad \Sigma_t - \Sigma_0 = 1{,}013 \text{ log. nép. } \frac{T}{273}$$

$$= 2{,}333 \text{ log. vulg. } \frac{T}{273}$$

Si on prend la formule plus compliquée

$$q = t + 0{,}00002\ t^2 + 0{,}000000\ 3\ t^3$$

on a

$$dq = dt + 0{,}00004\ tdt + 0{,}0000009\ t^2\ dt$$

et par suite

$$(70\ ter) \quad \Sigma_t - \Sigma_0 = 1{,}0562 \text{ log. nép. } \frac{273 + t}{273}$$

$$- 0{,}0002057\ t + 0{,}000000\ 4\ t^2$$

Le tableau suivant donne pour divers corps les valeurs de la différence $\Sigma_t - \Sigma_0$.

TABLEAU XXXI

ENTROPIE DE L'UNITÉ DE MASSE DE DIVERS CORPS A L'ÉTAT LIQUIDE

LIQUIDES SATURÉS	$\Sigma_t - \Sigma_0$ (1)	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau	$2{,}4319 \log_{10} \frac{273+t}{273} - 0{,}0002057\,t + 0{,}0000004\,t^2$	0° .. + 200° Cent.
Ether	$0{,}846 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}000592\,t$	0° ... + 120° »
Alcool	$0{,}982 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}000442\,t + 0{,}0000033\,t^2$	0° ... + 150° »
Acétone	$0{,}667 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}000793\,t$	0° ... + 140° »
Chloroforme	$0{,}471 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}0001014\,t$	0° ... + 160° »
Chlorure de Carbone	$0{,}3419 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}0001812\,t$	0° ... + 160° »
Sulfure de Carbone	$0{,}4392 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}000163\,t$	0° ... + 150° »
Anhydride sulfureux	$0{,}3819 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}000554\,t$	— 30° ... + 40° »
Ammoniaque	$-2{,}937 \log_{10} \frac{273+t}{273} + 0{,}00838\,t$	— 40° ... + 40° »
Ammoniaque (2)	$1{,}266 \log_{10} \frac{274+t}{273} + 0{,}00208\,t$	0° ... + 40° »

1. Formules calculées au moyen des formules empiriques du tableau XIX.
2. Formule calculée au moyen de la formule $q = 1{,}118\,t + 0{,}00104\,t^2$ donnée par Dieterici (Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie, 11e année, mars 1904, p. 49).

19. — **Entropie de l'unité de masse de vapeur humide au titre x à la température de t° cent et**

sous la tension de vapeur saturée à cette température. — Considérons maintenant un système de masse égale à **1** kilog. [par exemple **1** kilog. d'eau dont les états initial et final sont les suivants

Etat initial : **1** kilog. d'eau à **0°** cent.

Etat final : **1** kilog. de vapeur humide à **t°** cent. au titre **x** et sous la tension de vapeur saturée à cette température.

Soit Σ_0 l'entropie du système dans l'état initial ;

S_t l'entropie du système dans l'état final.

Si nous considérons une transformation infiniment petite de la masse de vapeur humide, cette transformation absorbe une quantité de chaleur **dQ** donnée par la formule (58)

$$(58) \qquad dQ = Td\left[\Sigma + \frac{xr}{T}\right].$$

Or on a

$$S_t - \Sigma_0 = \int_0^t \frac{dQ}{T}$$

ou

$$(71) \qquad S_t - \Sigma_0 = \Sigma_t + \frac{xr}{273+t} - \Sigma_0$$

puisque, dans l'état initial à **0°** cent., $x_0 = 0$

On déduit de cette formule

$$(72) \qquad S_t = \Sigma_t + \frac{xr}{273+t}$$

Le tableau suivant donne pour divers corps les valeurs de la différence $S_t - \Sigma_0$, *lorsque l'état final du système est de la vapeur saturée sèche, c'est-à-dire lorsqu'on a* $x = 1$

TABLEAU XXXII — ENTROPIE DE L'UNITÉ DE MASSE DE DIVERS CORPS A L'ÉTAT DE VAPEUR SATURÉE SÈCHE

VAPEURS SATURÉES	$(273 + t)\ (S_t - \Sigma_0)_{x=1}$	TEMPÉRATURES EXTRÊMES entre lesquelles la formule empirique est applicable.
Eau	$606{,}5 + 2{,}4319(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} - 0{,}7512\,t - 0{,}0001165\,t^2$	0° ..... 200° Cent.
Ether	$94{,}00 + 0{,}846\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} + 0{,}08260\,t - 0{,}000259\,t^2$	0° ..... 120° »
Acétone	$140{,}5 + 0{,}667\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} + 0{,}0765\,t - 0{,}000119\,t^2$	0° ..... 140° »
Chloroforme	$67 + 0{,}471\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{237} - 0{,}06717\,t + 0{,}0000507\,t^2$	0° ..... 160° »
Chlorure de Carbone	$52 + 0{,}3419\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} - 0{,}000226\,t - 0{,}0000814\,t^2$	0° ..... 160° »
Sulfure de Carbone	$90 + 0{,}4392\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} - 0{,}04472\,t - 0{,}000331\,t^2$	0° ..... 150° »
Anhydride sulfureux	$91{,}87 + 0{,}3819\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} - 0{,}233\,t + 0{,}000214\,t^2$	0° ... + 40° »
Ammoniaque	$314{,}865 - 2{,}937\,(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} + 1{,}6447\,t + 0{,}00366\,t^2$	— 40° ... + 40° »
Ammoniaque (1)	$27{,}15\sqrt{131 - t} + 1{,}266(273 + t)\log_{10}\frac{273+t}{273} + 0{,}568\,t + 0{,}00208\,t^2$	0° ... + 40° »

1. D'après les déterminations de Dieterici.

20. — Diagramme entropique de l'eau liquide et de la vapeur d'eau saturée sèche ou humide.

— L'étude que nous venons de faire donne tous les éléments nécessaires pour tracer le diagramme entropique (1) soit d'un liquide, soit d'une vapeur saturée sèche, soit d'une vapeur saturée humide.

Prenons comme exemple l'eau. Comme nous avons fait la convention de prendre égale à zéro l'entropie de l'eau à **0°** cent. ou **273°** absolus, les entropies de l'eau liquide portée aux diverses températures et sous tension de vapeur saturée sont données par les formules (70 *bis*) ou (70 *ter*) dans lesquelles on fait $\Sigma_0 = 0$.

Dans le plan **TOS** (*fig.* 15) ces entropies sont représentées par les ordonnées de la courbe **AB**. La quantité de chaleur absorbée

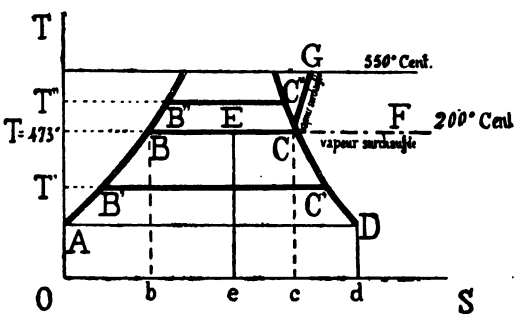


FIG. 15

pour échauffer sous tension de vapeur saturée (2) l'unité de masse (**1** kgr. par exemple) d'eau de la température de **0°** cent.

---

1. Voir la définition générale du diagramme entropique dans le tome I de cette Thermodynamique, page 97.

On trouvera également l'étude complète du diagramme entropique de l'eau dans l'ouvrage suivant.

James Swinburne. Entropy ; or Thermodynamics from an Engineer's Standpoint. (Westminster. Archibald Constable. 1904).

2. Ou sous pression constante lorsque les limites de température sont très inférieures à la température critique.

à la température de **200°** cent. par exemple, est représentée par l'aire **OABbO**.

L'eau liquide étant portée à **200°** cent. ou **473°** abs. sous la tension de vapeur saturée à cette température, produisons la vaporisation dans ces conditions. D'après la relation (72) l'entropie augmente de la quantité

$$\frac{r_{200}}{273 + 200}$$

lorsque toute l'eau liquide est transformée en vapeur saturée sèche. Représentons cette augmentation de l'entropie par la longueur **BC** prise sur une parallèle à **OS**; la quantité de chaleur absorbée dans cette dernière transformation, c'est-à-dire la chaleur de vaporisation, est figurée par l'aire **bBCcb**.

Au lieu de porter le kilog. d'eau d'abord à la température de **473°** abs., puis de le transformer en vapeur saturée sèche à cette température, effectuons cette transformation soit à une température **T'** inférieure à **473**, soit à une température **T''** supérieure à **473**. Dans cette nouvelle transformation, la variation d'entropie pendant la vaporisation de l'eau est encore de la forme

$$\frac{r_T}{T}$$

Or, la chaleur de vaporisation de l'eau augmente lorsque la température s'abaisse. Par suite, à une température **T'** inférieure à **473**, on a

$$\frac{r_{T'}}{T'} > \frac{r_{200}}{473}.$$

La longueur **B'C'** de la droite qui représente $\frac{r_{T'}}{T'}$ est plus grande que la longueur **BC**.

Inversement, si l'on considère une température $T'' > 473$ on trouve

$$\frac{r_{T''}}{T''} < \frac{r_{200}}{473}.$$

La longueur **B''C''** de la droite qui représente $\frac{r_{T''}}{T''}$ est plus petite que la longueur **BC.**

Il résulte immédiatement de ce que nous venons de dire que si on cherche aux diverses températures **T** les lieux des points **B** et **C**, on trouve deux courbes **AB'BB"**, **DC'CC"** qui se rapprochent l'une de l'autre de plus en plus à mesure que la température s'élève. Ces deux courbes se coupent au point critique puisque, dans ces conditions, la chaleur de vaporisation est nulle. De plus elles ont en ce point critique une même tangente parallèle à **OS**. En effet, le coefficient angulaire de la tangente à la courbe **B'BB"** a pour expression

$$\frac{dT}{d\Sigma} = \frac{T}{m}.$$

Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe **DC'CC"** a pour expression

$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{m'}.$$

Or les coefficients **m** et **m'** devenant infinis à la température critique T_k, on a

$$\left(\frac{dT}{d\Sigma}\right)_{T=T_k} = \left(\frac{dT}{dS}\right)_{T=T_k} = 0 \text{ (1)}.$$

Les divers points de la courbe **DC'CC"** ont pour abscisses dans le plan **TOS** les entropies de **1** kilog. de la vapeur saturée sèche à diverses températures.

Comment, dans ce même plan **TOS**, est représentée l'entropie de **1** kilog. de vapeur saturé humide au titre **x** et à la température $T = 473°$ abs. par exemple.

---

1. Les expressions des coefficients angulaires aux courbes **B'BB"** et **C'CC"** permettent de faire une remarque intéressante. La chaleur spécifique **m** du liquide saturé est toujours positive et croît indéfiniment à mesure que l'on s'approche de la température critique; la courbe **B'BB"** monte donc toujours de gauche à droite. La chaleur spécifique **m'** de la vapeur saturée infinie et négative au zéro absolu peut présenter deux températures d'inversion. La courbe **C'CC"** asymptole à l'axe **OS** s'élève d'abord de droite à gauche; elle présente une tangente verticale pour la première température d'inversion; entre les deux températures d'inversion elle s'élève de gauche à droite; elle présente une nouvelle tangente verticale pour la deuxième température d'inversion; enfin entre cette dernière température et la température critique elle monte de nouveau de droite à gauche.

La formule (72) montre que cette entropie est représentée par l'ordonnée du point **E** telle que l'on ait

$$\frac{BE}{BC} = x.$$

La vapeur saturée sèche étant dans l'état figuré par le point **C**, augmentons son volume *en laissant sa température constante*. Pour produire cette transformation, il faut fournir à cette vapeur une certaine quantité de chaleur ; dans ces conditions, la vapeur cesse d'être saturée ou se surchauffe ; en même temps son entropie *augmente*. Les divers points de la droite **CF** parallèle à l'axe **OS** représentent donc les états par lesquels passe l'unité de masse (**1** kilog. par exemple) de vapeur non saturée ou surchauffée lorsqu'*on fait varier son volume d'une manière isothermique*.

Comme on le verra plus loin, si on échauffe la vapeur saturée sèche en maintenant constante la pression qu'elle supporte, on obtient de la vapeur *surchauffée*.

Les variations d'entropie de cette vapeur sont données par une formule de la même forme que la formule (70) : elles sont représentées sur la fig. 15 par les points de la courbe **CG**.

21. — Valeurs pour la vapeur d'eau de quelques-unes des grandeurs définies dans ce paragraphe. — En terminant ce paragraphe nous donnons, pour la vapeur d'eau, les vapeurs de quelques-unes des grandeurs qui ont été définies.

TABLEAU XXXIII. — TABLE RELATIVE A LA VAPEUR D'EAU SATUREE

(*Zeuner.* Technische Thermodynamik, *t. II, p. 62*)

1 Pressions en Atmosphères p 1 Atmosphère représentant 10.333 kg par m. q.	2 t Centigrades	3 $\frac{dp}{dt}$ Kgr. par mèt. q.	4 $E \log.nép.(273+t)$ $[E = 424]$	5 $E\Sigma_t$ $[E=424$ $\Sigma_0 = 0]$ Formule 70 bis	6 $E\frac{r}{273+t}$ $[E=424]$ Formule de Clapeyron	7 $E\left(\Sigma_t + \frac{r}{273+t}\right)$ $[E = 424]$ Formule 72	8 $\int_0^t m'dt$	9 $E\frac{dq}{dp}$ $[E=424]$ Formule 46	10 $E\frac{d}{dp}\left[\frac{\rho\tau}{u}\right]$ $= (273+t)$ $\frac{d}{dt}\left[\text{log. nép.}\frac{dp}{dt}\right]$ Formule 47 bis	11 $\frac{d}{dt}\left[\frac{\rho\tau}{u}\right]$ $= \frac{1}{E}(273+t)$ $\frac{d^2p}{dt^2}$ Formule 47	Pressions en Atmosphères p
0,5	81,71	207,41	2489,43	111,397	656,725	768,122	− 126,747	2,0631	11,976	5,859	0,5
1	100,00	369,67	2510,75	132,954	609,856	742,810	− 148,470	1,1618	11,088	9,668	1
2	120,60	653,86	2533,54	156,100	562,173	718,273	− 170,639	0,6600	10,194	15,722	2
3	133,91	909,22	2547,64	170,478	533,871	704,349	− 183,778	0,4763	9,675	20,749	3
4	144,00	1146,57	2558,03	181,103	513,587	694,690	− 193,163	0,3788	9,299	25,149	4
5	152,22	1371,00	2566,30	189,583	497,755	687,338	− 200,457	0,3175	9,014	29,160	5
6	159,22	1585,43	2573,23	196,698	484,725	681,423	− 206,394	0,2752	8,774	32,808	6
7	165,34	1791,32	2579,19	202,846	473,667	676,513	− 211,481	0,2440	8,557	36,155	7
8	170,81	1990,00	2584,45	208,277	464,030	672,307	− 215,862	0,2201	8,409	39,471	8
9	175,77	2183,25	2589,16	213,153	455,482	668,635	− 219,726	0,2009	8,264	42,557	9
10	180,31	2370,92	2593,43	217,571	447,820	665,391	− 223,178	0,1853	8,143	45,533	10
11	184,50	2553,97	2597,33	221,612	440,875	662,487	− 226,292	0,1723	8,004	48,217	11
12	188,41	2732,60	2600,94	225,364	434,502	659,866	− 229,134	0,1613	7,896	50,892	12
13	192,08	2907,43	2604,30	228,858	428,613	657,471	− 231,752	0,1518	7,794	53,850	13
14	195,53	3078,75	2607,43	232,123	423,160	655,283	− 234,165	0,1435	7,699	55,910	14

§ 5. — Transformations isothermiques d'un système homogène formé d'un liquide et de la vapeur saturée de ce liquide.

1. — **Isothermes d'une vapeur humide.** — La variation de la tension de vapeur saturée **p** d'une masse de vapeur humide avec le volume **v** de cette vapeur se produit d'une manière isothermique lorsque, pendant cette modification, la température **t** est maintenue constante. Comme pour une vapeur humide la pression est une fonction de la température seule, les isothermes d'un tel système sont des *droites* qui, dans le plan (**p**, **v**), sont *parallèles à l'axe des abscisses* pris comme axe sur lequel on porte des longueurs proportionnelles aux diverses valeurs du volume **v**.

2. — **Isotherme pratique d'un fluide.** — Considérons l'unité de masse d'un liquide (**1** kilog. par exemple) sous une pression **P** et à une température **T** ; soit **v** (**P**,**T**) le volume occupé par cette masse liquide dans ces conditions.

Traçons deux axes de coordonnées rectangulaires **OV** et **OP** ; sur l'axe des abscisses **OV** portons des longueurs proportionnelles aux volumes spécifiques du système et sur l'axe des ordonnées des longueurs proportionnelles aux pressions qu'il supporte. L'état initial du système est représenté par le point **C** dont l'abscisse **v** représente le volume **v** (**P**,**T**) et dont l'ordonnée représente la pression **P**. (*fig.* 16).

Diminuons la pression **P** exercée sur le liquide en

maintenant constante la température **T**. Comme les liquides éprouvent aux températures très inférieures à la température critique une augmentation très faible de volume lorsque la pression subit une diminution considérable, la ligne isotherme décrite par le point

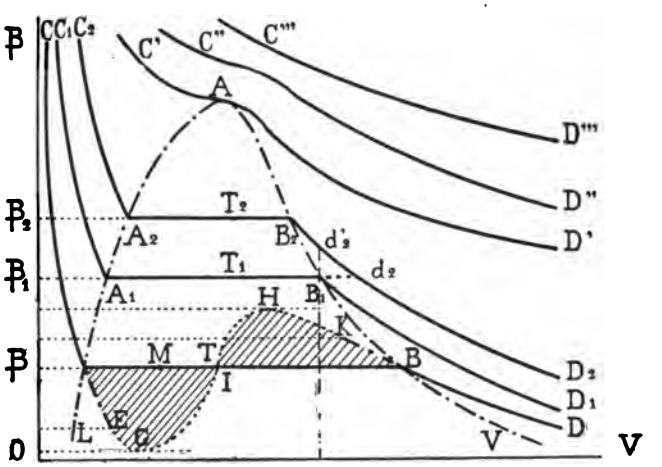


FIG. 16

figuratif de l'état du liquide est sensiblement parallèle à l'axe **OP**. Soit **CA** cette ligne isotherme. En **A**, la pression est devenue égale à la pression normale de vaporisation à la température **t**; à ce moment, si un espace libre en contact avec le liquide par une surface plane se présente, la vaporisation commence, et elle se continue à mesure que le volume augmente jusqu'à ce que tout le liquide soit transformé en vapeur ; pendant toute la durée de la transformation, la pression reste constamment égale à la tension **p** de la vapeur saturée à la température **T** et l'isotherme est une droite **AB** parallèle à l'axe **OV**.

En **B**, tout le liquide est converti en vapeur ; à partir de ce moment, le volume de la vapeur augmentant, la pression diminue ; la vapeur maintenue à la température **T** cesse d'être saturée, elle est *surchauffée*. L'isotherme **BD** de la vapeur surchauffée se rapproche d'une branche d'hyperbole.

Inversement si on part de l'état **D** (vapeur surchauffée) et si on produit la diminution du volume à la température constante **T**, la pression augmente et devient en **B** égale à la tension de vapeur saturée **p** à la température **T**. Si, à ce moment, il se forme une petite quantité de liquide présentant une surface plane, la vapeur se liquéfie peu à peu à mesure que le volume diminue et, pendant tout le temps que dure la liquéfaction, la pression reste constante ; en **A**, toute la vapeur est revenue à l'état liquide.

L'ensemble des trois branches de courbe **CA**, **AB**, **BD** réunissant tous les points qui, à la température **T**, figurent dans le plan des (**p**,**v**), *un état réalisable du fluide*, a reçu de Clausius le nom d'*Isotherme pratique* relative à la température **T**.

La longueur **pA** représente le volume spécifique $\sigma(T)$ du liquide saturé ; la longueur **pB** figure le volume spécifique **s** (**T**) de la vapeur saturée sèche et la longueur **pM** le volume spécifique **v** (**T**) de la vapeur humide au titre **x**.

La formule (28) donne

$$x = \frac{v(T) - \sigma(T)}{s(T) - \sigma(T)} = \frac{MA}{BA}$$

$$1 - x = \frac{s(T) - v(T)}{s(T) - \sigma(T)} = \frac{MB}{BA}.$$

On en déduit

$$\frac{x}{1-x} = \frac{MA}{MB}$$

Ainsi l'état **M** du mélange coïncide avec le centre de gravité du poids $(1 - x)$ de liquide placé en **A** et du poids x de vapeur placé en **B**.

3. — **Variation de la forme de l'isotherme pratique lorsque la température s'élève.** — Considérons la série des lignes isothermes pratiques **CABD**, $C_1A_1B_1D_1$, $C_2A_2B_2D_2$, ... (*fig.* 16), qui correspondent à des températures T, T_1, T_2, . . de plus en plus élevées. Le lieu des points $A, A_1, A_2, \ldots$ qui représentent les volumes spécifiques du liquide saturé aux diverses températures $T, T_1, T_2, \ldots$ forme une ligne $\mathcal{L}$ qui s'élève en s'écartant un peu de l'axe **Op**. Le coefficient angulaire de la tangente à cette courbe est

$$\frac{dp}{d\sigma} = \frac{1}{\frac{d\sigma}{dp}} = \frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{d\sigma}{dT}}$$

Lorsque la température T tend vers la température critique Θ, le coefficient angulaire $\frac{dp}{dT}$ à la courbe des tensions de vapeur tend vers une limite finie et positive (§ I de ce chapitre) ; le quotient $\frac{d\sigma}{dT}$ au contraire est infini et positif. On voit donc, que la tempé-

rature T allant en augmentant, le quotient $\frac{dp}{d\sigma}$ est toujours positif et tend vers zéro lorsque T tend vers Θ.

La ligne £ monte constamment de gauche à droite jusqu'au point A′ *d'ordonnée* 𝔓 *et d'abscisse* 𝔘 correspondant aux conditions de l'état critique. *En ce point* A′, *la ligne £ admet une tangente horizontale.*

Le lieu des points $B, B_1, B_2, \ldots$ qui représentent les volumes spécifiques de la vapeur saturée aux diverses températures $T, T_1, T_2, \ldots$ forme *une ligne* 𝔙. Cette ligne *s'élève de droite à gauche en se rapprochant assez rapidement de l'axe* Op ; *elle possède au point* A′ *d'ordonnée* 𝔓 *et d'abscisse* 𝔘 *correspondant aux conditions de l'état critique une tangente horizontale.*

Ainsi les deux lignes £ et 𝔙 se raccordent entre elles au point critique A′ et possèdent en ce point une tangente horizontale ; lorsque la température s'élève, les parties rectilignes $AB, A_1B_1, A_2B_2, \ldots$ qui correspondent au partage du système en les deux phases liquide et vapeur, sont de plus en plus petites ; dans les conditions de l'état critique, cette portion rectiligne est réduite à un point.

Nous voyons donc que les isothermes qui se rapportent à des températures inférieures à la température critique comprennent une partie rectiligne correspondant au partage du système en deux phases, la phase liquide et la phase vapeur ; au contraire, au-dessus de la température critique, cette partie rectiligne n'existant plus, comme le montrent les isothermes C′A′D′,

C″D″, **C‴D‴**, le partage du système en deux phases n'est plus possible, le système reste constamment homogène et les isothermes se rapprochent des isothermes relatives aux gaz.

Considérons l'isotherme **C′A′D′** qui passe par le point critique **A′**; elle est tangente en ce point à la ligne **ℒA′𝒱**. Le coefficient angulaire de la tangente en **A′** à cette courbe est donc égal à zéro et la tangente en ce point est parallèle à **OV**. Comme d'ailleurs en tout autre point de la courbe **C′A′D′** le coefficient angulaire de la tangente à cette courbe est négatif, ce coefficient est maximum au point **A′**, qui est un point d'inflexion de la courbe. D'où le théorème suivant dû à Sarrau (1).

4. — **Théorème de Sarrau.** — *L'isotherme relative à la température critique présente un point d'inflexion dont la tangente est parallèle à l'axe des volumes; les coordonnées de ce point d'inflexion sont le volume critique et la pression critique.*

Remarque I. — L'inspection de la fig. 16 conduit encore à la remarque suivante. Considérons de la vapeur saturée sèche dans l'état marqué par le point B_1. Augmentons le volume de cette vapeur en maintenant constante la pression p_1, le point figuratif de son état se déplace sur la parallèle à l'axe **ov** et vient couper en d_2 la partie B_2D_2 de l'isotherme relative à la température T_2 supérieure à T_1 ; il faut pour produire cette transformation fournir de la chaleur au système, la vapeur saturée sèche sous la pression p_1 devient alors *surchauffée* sous la même pression.

De même, la vapeur étant saturée sèche dans l'état figuré par le point B_1, élevons la pression de la vapeur en maintenant son volume constant. Il faut échauffer cette vapeur; le point figuratif se déplace sur une parallèle à l'axe **op** qui vient rencontrer

1. Sarrau, Comptes Rendus. T. XCIV, p. 639; 1882.

en d'_2 la partie B_2D_2 de l'isotherme relative à la température T_2 supérieure à T_1. Cette transformation a encore pour effet de *surchauffer* la vapeur.

Remarque II. — Pour chaque corps les courbes $\mathfrak{L}$ et $\mathfrak{V}$ de la fig. 16 ont une forme bien déterminée. Dans le cas de la vapeur d'eau et entre les limites de température usitées dans l'industrie, la courbe $\mathfrak{V}$ peut être représentée par l'équation

$$(73) \qquad ps^K = \text{Constante} = D$$

dans laquelle le coefficient K a la valeur $\frac{33}{31} = 1{,}0646$ et la constante D la valeur **1,7617** si la pression p est exprimée en kilogrammes par centimètre carré : si le pressoin p est exprimée en atmosphères (1 Atmosphère = **10.333** kilog. par mètre carré) les valeurs de K et de D sont **1,0646** et **1,7049**.

Si on remplace le volume spécifique s par l'inverse $\frac{1}{d}$ de la densité de la vapeur saturée, on trouve

$$(73\ bis) \qquad d = D'p^{\frac{1}{K}}$$

expression dans laquelle $\frac{1}{K} = 0{,}9393$ et $D' = 0{,}6061$ si p est exprimé en atmosphères et **0,5875** si p est exprimé en kilogrammes par centimètre carré.

5. — **Hypothèse de James Thomson. — Isotherme théorique.** — Aux températures supérieures à la température critique les isothermes sont des courbes continues ne présentant pas de points anguleux; au contraire, à une température inférieure à la température critique, une isotherme telle que **CABD** (*fig.* 16) présente en **A** et en **B** deux points anguleux qui correspondent au partage du système en deux phases, la phase liquide et la phase vapeur. Les phénomènes de retard à l'ébullition et de retard à la condensation que

nous avons signalés au début de ce chapitre permettent de prolonger la courbe **CA** jusqu'en un certain point **E** situé au-dessous du point **A** et la courbe **DB** jusqu'en un certain point **K** situé au-dessus du point **B**; à la température **T** en employant des précautions convenables, on peut en effet ou bien observer le système en entier à l'état liquide sous une pression inférieure à la tension de vapeur saturée correspondant à la température **T** : ou bien observer ce même système en entier à l'état de vapeur saturée sèche sous une pression supérieure à cette même tension de vapeur saturée.

Ces considérations ainsi que l'idée de continuité ont conduit James Thomson à énoncer l'hypothèse suivante :

1° *Si, à une température* **T** *inférieure à la température critique, on pouvait empêcher la séparation d'un fluide en deux phases, l'isotherme du fluide constamment homogène relative à cette température serait une courbe continue ne présentant pas de points anguleux.*

2° *Cette isotherme présente un seul point d'ordonnée maxima et un d'ordonnée minima.*

3° *Les seuls points où les tangentes à l'isotherme sont parallèles à l'axe* **OV** *sont le point d'ordonnée maxima et le point d'ordonnée minima.*

Il résulte immédiatement de cette hypothèse que l'isotherme relative à la température **T** présente la forme de la courbe **CAEGIHKBD** (*fig.* 16).

Les différentes parties de cette isotherme peuvent être caractérisées de la manière suivante.

(α) La partie **CA** représente les états réalisables dans lesquels le systéme est à l'état de *liquide stable.*

(β) La partie **AE** représente les états *réalisables* dans lesquels le système peut, avec des précautions convenables, être observé à l'état *liquide* ; cette portion de courbe correspond à des états *instables.*

(γ) La partie **EGIK** ne correspond à *aucun état réalisable* du fluide ; nous donnerons à cette portion de courbe le nom d'*Isotherme de l'état idéal de James Thomson.*

(δ) La partie **KB** représente les états *réalisables* dans lesquels le système peut, avec des précautions convenables, être observé à l'état de *vapeur sèche :* cette portion de courbe correspond à des états *instables.*

(ε) La partie **BD** représente les états *réalisables* dans lesquels le système est à l'état de *vapeur sèche stable.*

On donne à la courbe **CAEGIHKBD** le nom *d'Isotherme théorique.*

Aux températures inférieures à la température critique, l'isotherme théorique est distincte de l'isotherme pratique ; aux températures supérieures au point critique, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique sont confondues.

6. — **Théorème de Maxwell.** — Supposons que l'on connaisse l'équation $\mathbf{f(vPT) = o}$ qui définit, à chaque température **T**, l'isotherme théorique relative à cette température ; quels renseignements pouvons-nous tirer, relativement à l'étude de la vaporisation, de la connaissance de cette équation.

Connaissant l'isotherme théorique **CAEKBD** *(fig. 16)* relative à la température **T**, si l'on savait placer la droite **AB**, on connaîtrait :

1° La tension de vapeur saturée **p**, ordonnée commune des points **A** et **B** ;

2° Le volume spécifique σ **(T)** du liquide saturé, abscisse du point **A** ;

3° Le volume spécifique **s (T)** de la vapeur saturée, abscisse du point **B**.

Ces éléments étant connus pour toute température **T**, la formule de Clapeyron ferait connaître la chaleur de vaporisation **r**, en sorte que l'on aurait toutes les données nécessaires pour étudier la vaporisation du système.

On voit par là combien serait importante une règle permettant de placer la droite **AB** lorsque l'on connait l'isotherme théorique **CAEKBD**.

Cette règle a été énumérée en 1875 par Maxwell (1) ; elle est la suivante.

L'aire qu'enveloppe le contour formé par la portion **AEGHKB** *de l'isotherme théorique et par la portion rectiligne* **BA** *de l'isotherme pratique a pour valeur zéro, si l'on en affecte de signe les différentes parties, suivant les règles du calcul intégral.*

Supposons que l'on fasse parcourir à l'unité de masse du fluide le cycle fermé constitué par le contour **AGKBA**. Si **Q** désigne la quantité de chaleur absorbée dans le parcours de ce cycle et $\mathfrak{T}_e$ le travail extérieur produit, le principe de l'équivalence donne la relation

(1) Maxwell, Nature ; 1875.

$$EQ = \mathcal{C}_e$$

D'autre part le cycle considéré est isothermique. La transformation **BA** est reversible ; supposons qu'il en soit de même de la transformation **AGKB** (1). Le cycle isothermique est alors réversible ; d'après le théorème de Carnot-Clausius, la quantité de chaleur absorbée dans le parcours de ce cycle est nulle, comme le montre la relation,

$$Q = T(S_0 - S_0) = 0$$

Le travail $\mathcal{C}_e$ produit par le système est donc nul ; il en est de même de l'aire limitée par le contour **AGKBA**. Puisque la portion **AGKB** de ce contour ne coïncide pas avec la droite **BA**, on peut encore énoncer de la manière suivante la règle de Maxwell.

Entre la droite **AB** *et la courbe* **AGKB** *se trouve une aire close formée de plusieurs parties ; soit* $\mathcal{A}_1$, *la somme des aires partielles dont tous les points sont au-dessus de la droite* **AB** ; *soit* $\mathcal{A}_2$, *la somme des aires partielles dont tous les points sont au-dessous de* **AB**. *La droite* **AB** *est placée de telle sorte que*

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2$$

D'autre part, d'après l'hypothèse de James Thomson, il n'y a qu'une seule aire dont tous les points sont au-dessus de **AB** et une seule dont tous les points sont

(1) La démonstration que nous donnons ici est due à Clausius [Wiedemann's Annalen, T. IX p. 127 ; 1879. — Annales de Chimie et Physique, 5e Série, T. XXX. p. 378 ; 1883].

Comme une portion **EGH** du cycle ne correspond à aucun état réalisable du fluide, cette démonstration peut laisser dans l'esprit quelques doutes. M. Duhem [Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur le Thermodynamique. T. II. p. 184] a donné du théorème de Maxwell une démonstration rigoureuse.

au-dessous de **AB**. *Ces deux aires* (couvertes de hachures sur la fig. 16) *sont donc égales*. De plus il n'y a *qu'une seule position de la droite* **AB** *pour laquelle cette égalité a lieu ;* car, lorsque la droite **AB** se déplace de la position **p'G** à la position **p''H**, l'aire $\mathfrak{A}_2$ va sans cesse en croissant à partir de zéro et l'aire $\mathfrak{A}_1$ sans cesse en décroissant jusqu'à zéro.

La règle de Maxwell détermine donc sans ambiguité la tension de vapeur saturée relative à chaque température **T**.

7. — **Détermination des éléments critiques d'un fluide au moyen du théorème de Sarrau.** — Au point d'ordonnée maxima et au point d'ordonnée minima la tangente à l'isotherme théorique est parallèle à l'axe **OV**. D'après l'hypothèse de James Thomson il n'y a qu'un seul point d'ordonnée maxima et un seul point d'ordonnée minima ; or ces points sont confondus au point critique.

Le théorème de M. Sarrau permet donc de déterminer sans ambiguité les éléments critiques du fluide.

Si l'on a l'équation de l'isotherme théorique sous la forme

$$\mathbf{P} = \mathbf{f}(\mathbf{v},\mathbf{T})$$

les éléments critiques Θ, $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{U}$ s'obtiendront en résolvant les équations

$$(74)\qquad \begin{cases} \mathbf{f}(\mathfrak{U},\Theta) = \mathfrak{T} \\ \dfrac{\partial \mathbf{f}(\mathfrak{U},\Theta)}{\partial \mathfrak{U}} = 0 \\ \dfrac{\partial \mathbf{f}^2(\mathfrak{U},\Theta)}{\partial \mathfrak{U}^2} = 0 \end{cases}$$

8. — **Application des équations de Sarrau à la forme donnée par Van der Waals à l'équation de l'isotherme théorique.** — Van der Waals a proposé pour l'isotherme théorique l'équation

$$(75) \qquad P = \frac{BT}{v - \alpha} - \frac{C}{v^2}$$

dans laquelle **B**, **C**, α sont des constantes caractéristiques de la nature du fluide.

Pour l'anhydride carbonique, ces constantes ont les valeurs

$$\left.\begin{aligned} B &= 19{,}333 \\ C &= 23{,}260 \\ \alpha &= 0{,}001167 \end{aligned}\right\}$$ P étant exprimé en kilog. par mètre carré, v étant en mètres cubes le volume de 1 kgr.

ou bien

$$\left.\begin{aligned} B &= 0{,}001870 \\ C &= 0{,}002251 \\ \alpha &= 0{,}001167 \end{aligned}\right\}$$ P étant exprimé en Atmosphères [1 Atmosphère = 10333 kgr. par mètre carré] v étant en mèt. cubes le volume de 1 kgr.

A l'équation (75) appliquons les équations de Sarrau, nous trouvons

$$(76) \qquad \left\{\begin{aligned} \frac{B\Theta}{\mathfrak{v} - \alpha} - \frac{C}{\mathfrak{v}^2} &= \mathfrak{P} \\ \frac{B\Theta}{(\mathfrak{v} - \alpha)^2} - \frac{2C}{\mathfrak{v}^3} &= 0 \\ \frac{B\Theta}{(\mathfrak{v} - \alpha)^3} - \frac{3C}{\mathfrak{v}^4} &= 0 \end{aligned}\right.$$

On tire de ces équations

$$(77)\qquad \begin{cases} \mathcal{V}b = 3\alpha \\ \Theta = \dfrac{8C}{27\alpha B} \qquad \mathcal{P}\mathcal{V}b = \dfrac{3}{8} B\Theta \\ \mathcal{P} = \dfrac{C}{27\alpha^2} \end{cases}$$

Ces équations donnent pour l'anhydride carbonique

$\mathcal{V}b = \mathbf{0{,}003501}$ mètres cubes
$\mathcal{P} = \mathbf{61{,}19}$ atmosphères
$\Theta = \mathbf{305°{,}4}$

Si on compare ces résultats aux constantes critiques de l'anhydride carbonique contenues dans le tableau XVII, on voit que la formule de Van der Waals ne représente les résultats de l'expérience qu'avec une assez faible approximation.

9. — **Loi des états correspondants.** — Des équations (77) tirons les valeurs des constantes **B**, **C**, α et portons les résultats obtenus dans l'équation de Van der Waals. Cette équation se met sous la forme

$$(78)\qquad x = \frac{4}{y} - \frac{27}{z(2y+1)^2}$$

dans laquelle

$$x = \frac{P}{T} : \frac{\mathcal{P}}{\Theta} \qquad y = \frac{1}{2}\left[3\,\frac{v}{\mathcal{V}b} - 1\right] \qquad z = \frac{T}{\Theta}.$$

L'équation (78) est indépendante de la nature du fluide. *Si donc, pour divers fluides, deux des trois quantités* (**x**, **y**, **z**) *sont respectivement égales entre elles, il en est de même de la troisième.*

On peut énoncer cette proposition d'une autre ma-

nière connue sous le nom de *loi des états correspondants*.

Considérons divers fluides dont les éléments critiques sont $[\Theta, \mathfrak{T}, \mathfrak{v}]$, $[\Theta', \mathfrak{T}' \mathfrak{v}']$,.... Portons ces fluides à des températures $\mathbf{T}$, $\mathbf{T}'$,.... telles que l'on ait

$$\frac{\mathbf{T}}{\Theta} = \frac{\mathbf{T}'}{\Theta'} = \dots\dots\dots .$$

Nous dirons que les températures $\mathbf{T}$, $\mathbf{T}'$,.... sont *correspondantes*.

Soumettons ces fluides à des pressions $\mathbf{P}, \mathbf{P}'$,.... telles que

$$\frac{\mathbf{P}}{\mathfrak{T}} = \frac{\mathbf{P}'}{\mathfrak{T}'} = \dots\dots\dots\dots$$

Nous dirons que les pressions $\mathbf{P}$, $\mathbf{P}'$.... sont *correspondantes*.

D'après l'équation (78) ces fluides auront des volumes spécifiques $\mathbf{v}$, $\mathbf{v}'$,.... satisfaisant aux relations

$$\frac{\mathbf{v}}{\mathfrak{v}} = \frac{\mathbf{v}'}{\mathfrak{v}'} = \dots\dots\dots$$

c'est-à-dire que les volumes $\mathbf{v}, \mathbf{v}'$,.... seront *correspondants*.

A des températures correspondantes et sous des pressions correspondantes, tous les fluides qui sont soumis à la loi de Van der Waals ont des volumes spécifiques correspondants.

10. — **Application des équations de Sarrau à la forme donnée par Clausius à l'équation de l'isotherme théorique.** — Clausius a donné à l'équa-

tion de l'isotherme théorique une forme qui permet de représenter les résultats expérimentaux avec une plus grande approximation que l'équation de Van der Waals.

L'équation (1)

$$(79) \qquad P = \frac{BT}{v - \alpha} - \frac{C}{T(v+\beta)^2}$$

représente, d'après Sarrau (2), les résultats obtenus par M. Amagat (3) entre **15°** cent. et **100°** cent. et entre **25** mètres et **300** mètres de mercure pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, le méthane, l'éthylène.

L'équation (4)

$$(80) \qquad \frac{P}{BT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{CT^{-n} - D}{(v+\beta)^2}$$

représente les propriétés de l'éther et de l'eau.

Pour l'eau, les constantes de la formule ont en particulier les valeurs suivantes

$\alpha = 0{,}000754$	$C = 45{,}17$	P étant exprimé en kilog. par mètre carré ; v étant en mètres cubes le volume de 1 kilog.
$\beta = 0{,}001815$	$D = 0{,}00737$	
$B = 47{,}05$	$n = 1{,}24$	

Si nous prenons l'équation de Clausius sous la forme générale

$$(81) \qquad P = \frac{BT}{v - \alpha} - \frac{f(T)}{(v+\beta)^2}$$

1. Clausius. Wiedemann's Annalen. T. IX, p. 127, 1873. Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. 30, p. 358, 1883.

2. Sarrau. Comptes rendus, t. 101, p. 1148, 1885.

3. Amagat. Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. 29, 1893.

4. Clausius. Wiedemann's Annalen, t. 14, p. 692, 1881. Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. 30, p. 448, 1883.

les équations de Sarrau donnent pour les éléments critiques

$$(82)\quad \begin{cases} \dfrac{B\Theta}{\mathcal{V}b-\alpha}-\dfrac{f(\Theta)}{(\mathcal{V}b+\beta)^2}=\mathcal{P} & \mathcal{V}b=3\alpha+2\beta \\ \dfrac{B\Theta}{(\mathcal{V}b-\alpha)^2}-\dfrac{2f(\Theta)}{(\mathcal{V}b+\beta)^3}=0 & \dfrac{\Theta}{f(\Theta)}=\dfrac{8}{27}\cdot\dfrac{1}{B(\alpha+\beta)} \\ \dfrac{B\Theta}{(\mathcal{V}b-\alpha)^3}-\dfrac{3f(\Theta)}{(\mathcal{V}b+\beta)^4}=0 & \mathcal{P}=\dfrac{1}{8}\dfrac{B\Theta}{\alpha+\beta} \end{cases}$$

En opérant, comme nous l'avons fait plus haut, on retrouve l'équation (78) dans laquelle

$$(83)\quad x=\frac{P}{\mathcal{P}}\cdot\frac{\Theta}{T}\qquad y=\frac{v-\alpha}{\mathcal{V}b-\alpha}\qquad z=\frac{BT}{f(T)}:\frac{B\Theta}{f(\Theta)}.$$

Le théorème de Maxwell donne

$$\int_{\sigma}^{s}\left[\frac{BT}{v-\alpha}-\frac{f(T)}{(v+\beta)^2}\right]dv-p(s-\sigma)=0$$

ou, en intégrant

$$(84)\quad BT\ \text{log. nép.}\frac{s-\alpha}{v-\alpha}+f(T)\left[\frac{1}{s+\beta}-\frac{1}{\sigma+\beta}\right]-p(s-\sigma)=0$$

L'équation

$$(85)\qquad p=\frac{BT}{v-\alpha}-\frac{f(T)}{(v+\beta)_2}$$

a trois racines en **v**, la plus petite et la plus grande sont les volumes spécifiques σ et **s** ; la moyenne est le volume spécifique correspondant à l'état idéal de James Thomson Le calcul de **s** et de σ exige que l'on résolve l'équation (85) par rapport à **v** et que l'on prenne la petite et la plus grande des racines. En portant ces racines dans l'équation (84), on en déduit

immédiatement la tension de vapeur saturée **p** à la température **T**.

Ce calcul se fait de la manière suivante. Soient ξ, η_1, η_2 les valeurs des variables **x** et **y** qui correspondent aux valeurs **p**, **s**, σ de **P** et de **v**. En vertu des égalités (82) et (83), nous avons

$$(86)\qquad \begin{cases} \dfrac{\mathbf{p}}{\mathbf{BT}} = \dfrac{\mathbf{1}}{\mathbf{8}} \cdot \dfrac{\mathbf{1}}{\alpha+\beta}\xi \\ \mathbf{s}-\alpha = \mathbf{2}(\alpha+\beta)\eta_1 \\ \sigma-\alpha = \mathbf{2}(\alpha+\beta)\eta_2 \\ \dfrac{\mathbf{BT}}{\mathbf{f(T)}} = \dfrac{\mathbf{8}}{\mathbf{27}(\alpha+\beta)}\mathbf{z} \end{cases}$$

Ces équations fournissent les valeurs de **p**, **s**, σ relatives à une certaine température **T**, quand on sait déterminer les valeurs de ξ, η_1, η_2 qui correspondent à une valeur donnée de **z**. Or l'équation (84) s'écrit, en tenant compte des relations (86),

$$(87)\quad \text{Log nép.}\frac{\eta_1}{\eta_2} + \frac{\mathbf{27}}{\mathbf{8z}}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1}+\mathbf{2}\eta_1} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1}+\mathbf{2}\eta_2}\right) - \frac{\xi}{\mathbf{4}}(\eta_1-\eta_2) = \mathbf{0}$$

De plus η_1 et η_2 sont la plus grande et la plus petite des racines de l'équation

$$(88)\qquad \xi = \frac{\mathbf{4}}{\eta} - \frac{\mathbf{27}}{\mathbf{z}(\mathbf{1}+\mathbf{2}\eta)}$$

Les équations (87) et (88) étant indépendantes de la nature du fluide, on peut construire des tables donnant, pour chaque valeur de **z**, et par suite de **T**, les valeurs de ξ, η_1, η_2 et, par conséquent, au moyen des relations

(86), les valeurs de **p**, **s** et σ. Ces tables ont été calculées par Clausius (1).

§ 6. — Transformations Adiabatiques d'un système homogène formé d'un liquide et de la vapeur saturée de ce liquide.

1. — **Equations qui régissent les transformations adiabatiques d'une vapeur humide.** — Considérons une masse égale à **1** kilog. de vapeur humide au titre **x**, la quantité de chaleur absorbée dans une modification infiniment petite de cette masse est donnée par l'équation

$$(61) \qquad \mathbf{dQ = (1 - x)\, m dT + x m' dT + r dx}$$

Le volume de cette masse a d'autre part dans l'état initial pour expression

$$(28) \qquad \mathbf{v = xu + \sigma}$$

Dans la transformation infiniment petite considérée le volume varie d'une quantité **dv** donnée par la formule

$$(89) \qquad \mathbf{dv = \left[x \frac{du}{dT} + \frac{d\sigma}{dT} \right] dT + u dx}$$

Résolvons par rapport à **dx** et à **dT** les deux équations (61) et (89), il vient

1. Clausius. Wiedemann's Annalen, t. 14, p. 279 et 692, 1881. Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. 30, p. 435 et 451, 1883. Dans les tables de Clausius, **z** se nomme ϑ; ξ se nomme $\frac{\Pi}{\Pi_c}$; σ se nomme $\frac{w}{w_c}$; **s** se nomme $\frac{W}{W_c}$.

$$\left\{ r\left[x\frac{du}{dT}+\frac{d\sigma}{dT}\right]-u[(1-x)m+xm']\right\} dT = rdv-udQ$$

$$\left\{ r\left[x\frac{du}{dT}+\frac{d\sigma}{dT}\right]-u[(1-x)m+xm']\right\} dx$$

$$= dQ\left(x\frac{du}{dT}+\frac{d\sigma}{dT}\right)-dv[(1-x)m+xm']$$

ou, en posant

$$(90)\quad K = r\left[x\frac{du}{dT}+\frac{d\sigma}{dT}\right]-u[(1-x)m+xm']$$

$$(91)\quad \begin{cases} KdT = rdv-udQ \\ Kdx = dQ\left(x\frac{du}{dT}+\frac{d\sigma}{dT}\right)-dv[(1-x)m+xm'] \end{cases}$$

Telles sont les égalités qui déterminent **dT** et **dx** lorsque l'on connait **dv** et **dQ**. La pression **P** supportée par le système étant toujours égale à la tension de vapeur saturée **p**, on peut y joindre la relation

$$dP = \frac{dp}{dT}dT$$

ou, en tenant compte des équations (61), (89) et (90),

$$(92)\qquad KdP = r\frac{dp}{dT}dv-u\frac{dp}{dT}dQ$$

Supposons qu'il s'agisse d'une modification adiabatique. Dans ce cas, on a

$$dQ = 0$$

et les équations (91) et (92) deviennent

$$(93)\qquad \begin{cases} KdT = rdv \\ KdP = r\frac{dp}{dT}dv \\ Kdx = -[(1-x)m+xm']dv \end{cases}$$

Les équations (90) et (93) renferment la théorie de la transformation adiabatique d'un mélange saturé de liquide et de vapeur.

Par des transformations dont le développement sortirait du cadre de cet ouvrage mais que le lecteur trouvera dans le Traité de mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique de M. Duhem [T. II, p. 204, 214, 225], on démontre les théorèmes suivants :

1° *La quantité* **K** *est toujours négative ;*

2° *La quantité* **K** *demeure finie lorsque la température* **T** *tend vers la température critique.*

Cette proposition rapprochée des deux premières égalités (93) donne les conséquences suivantes.

2. — **Théorèmes relatifs à la détente adiabatique et à la compression adiabatique d'une vapeur humide.** — *Tout accroissement de volume (détente adiabatique) est accompagné d'une diminution de pression et d'un abaissement de température ; toute diminution de volume (compression adiabatique) est accompagnée d'un accroissement de pression et d'une élévation de température.*

Quant au signe de **dx**, deux cas sont à distinguer.

Premier cas. — On a l'inégalité

$$(94) \qquad (1 - x)\,m + xm' > 0$$

Dans ce cas la dernière équation (93) entraîne les conséquences suivantes.

Tout accroissement de volume du système produit une vaporisation, à moins que le système ne renferme pas de liquide, auquel cas la vapeur se surchauffe.

Toute diminution de volume du système produit une condensation de vapeur, à moins que le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur.

Deuxième cas. — On a l'inégalité

$$(95) \qquad (1 - x)\, m + x m' < 0$$

Ce cas ne se présentera pas si le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur [$x = 0$] puisque m est toujours positif.

Dans ce cas la dernière égalité (93) entraîne les conséquences suivantes.

Tout accroissement de volume du système produit une condensation de la vapeur.

Toute diminution de volume du système produit une vaporisation du liquide, à moins que le système ne se compose que de vapeur saturée sèche, cas auquel la vapeur se surchauffe.

3. — **Autre forme des théorèmes relatifs à la transformation adiabatique d'une vapeur humide.** — Les conséquences que nous venons d'énumérer peuvent se présenter sous une autre forme.

Premier cas. — *A la température* T, *la chaleur spécifique de la vapeur saturée est* **positive**.

L'inégalité (94) est alors vérifiée quel que soit le titre x de la vapeur humide. *Toute compression adiabatique du système produit une condensation de la vapeur*, à moins que le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur.

Toute détente adiabatique du système produit une vaporisation du liquide, à moins que le système ne

contienne que de la vapeur sèche ; dans ce cas, celle-ci se surchauffe.

Deuxième cas. — A la température **T**, *la chaleur spécifique de la vapeur saturée est* **négative**.

Les inégalités (94) et (95) peuvent s'écrire

$$(94\ bis) \qquad \frac{1-x}{x} > -\frac{m'}{m}$$

$$(95\ bis) \qquad \frac{1-x}{x} < -\frac{m'}{m}$$

Nommons avec M. Duhem

Degré d'humidité de la vapeur, le rapport $\mathbf{h} = \frac{1-x}{x}$

et *humidité limite relative à la température* **T** le rapport $\eta = -\frac{m'}{m}$.

Si l'on a $\mathbf{h} > \eta$, l'inégalité (94 *bis*) est vérifiée ; si, au contraire, $\mathbf{h} < \eta$ c'est l'inégalité (95 *bis*) qui est vérifiée.

Nous pouvons donc énoncer les propositions suivantes :

Si l'humidité de la vapeur est **supérieure** *à l'humidité limite, une détente adiabatique provoque une vaporisation ; une compression adiabatique provoque une condensation,* à moins que le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur.

Si l'humidité de la vapeur est **inférieure** *à l'humidité limite, une détente adiabatique provoque une condensation ; une compression adiabatique provoque une vaporisation*, à moins que le système ne renferme que de la vapeur sèche ; dans ce cas, celle-ci se surchauffe.

4. — **Le système ne renferme au début que de la vapeur saturée sèche.** — Dans ce cas on a $x = 1$ et les formules (90) et (93) prennent la forme suivante.

$$(96) \qquad K = r\frac{ds}{dT} - m'(s - \sigma)$$

$$(97) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{dv}{dT} = \dfrac{ds}{dT} - \dfrac{m'}{r}(s - \sigma) \\ \qquad = -\dfrac{m'}{r}\left\{ s - \sigma - \dfrac{r}{m'} \cdot \dfrac{ds}{dT} \right\} = -\dfrac{m'}{r} \cdot \dfrac{dv}{dx} \\ \dfrac{dv}{dP} = \dfrac{1}{\dfrac{dp}{dT}}\left\{ \dfrac{ds}{dT} - \dfrac{m'}{r}(s - \sigma) \right\} = -\dfrac{m'}{r\dfrac{dp}{dT}} \cdot \dfrac{dv}{dx} \\ \dfrac{dv}{dx} = s - \sigma - \dfrac{r}{m'} \cdot \dfrac{ds}{dT} \end{array} \right.$$

Sur la dernière formule on voit immédiatement que, $\frac{ds}{dT}$ étant négatif, *si* m' *est positif,* $\frac{dv}{dx}$ est toujours positif, c'est-à-dire *qu'une détente adiabatique* ($dv > 0$) *a pour effet de surchauffer la vapeur tandis qu'une compression adiabatique* ($dv < 0$) *produit une condensation de la vapeur. Si* m' *est négatif,* comme $\frac{dv}{dx}$ a le signe de $-\frac{r}{m'} \cdot \frac{ds}{dT}$ et par suite le signe de m', *une détente adiabatique produit une condensation de la vapeur tandis qu'une compression adiabatique surchauffe cette vapeur.* D'ailleurs quand la vapeur saturée est sèche les premiers membres des inégalités (94) et (95) sont égaux à m' et les propositions énoncées plus haut indiquent aussi le sens des phénomènes.

M. Mathias (1) s'est servi de cette formule pour calculer pour l'anhydride sulfureux les valeurs du quotient $\frac{dv}{dx}$: le tableau XXXIV qui contient les résultats de ce calcul, montre bien que, pour ce corps, $\frac{dv}{dx}$ a le même signe que m'.

TABLEAU XXXIV

VALEURS DE $\frac{dv}{dx}$ POUR SO^2 *(Mathias)*.

Températures centigrades	$\frac{r}{m'} \cdot \frac{ds}{dT}$	$\frac{dv}{dx}$	Températures centigrades	$\frac{r}{m'} \cdot \frac{ds}{dT}$	$\frac{dv}{dx}$
0°	+ 1967,5	— 1747,45	1° Point d'inversion	+ ∞	— ∞
10°	1294,1	1141,9		— ∞	+ ∞
20°	907,3	801,1	100°	— 637,2	+ 649,0
30°	638,2	562,9	110°	— 207,3	+ 216,7
40°	443,5	389,3	2° Point d'inversion	— ∞	+ ∞
50°	313,4	272,5		+ ∞	— ∞
60°	237,5	206,2	120°	+ 122,1	— 115
70°	182,9	158,0	130°	23,4	18,2
80°	176,4	156,4	140°	8,38	4,89
90°	+ 239,5	— 223,8	145°	4,88	2,19
			150°	+ 2,62	— 0,66

La fig. 17 représente ces variations de $\frac{dv}{dx}$.

(1) E. Mathias. Sur les propriétés thermiques des fluides saturés. Journal de Physique. 3e Série. T. 7, 1898.

5. — Vérifications expérimentales.

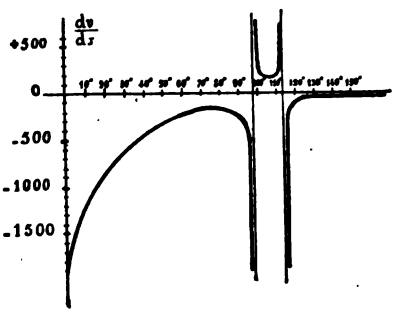


FIG. 17

Clausius (1) et Rankine (2) ont annoncé simultanément que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée était négative et que, par conséquent, la vapeur d'eau saturée, détendue adiabatiquement, devait non point se surchauffer, comme on l'admettait jusque-là, mais au contraire se condenser en partie.

A l'appui de ce résultat paradoxal, Clausius citait une observation rapportée par Pambour dans son *Traité des Locomotives* et dans sa *Théorie des Machines à Vapeur ;* mais cette observation était trop complexe pour constituer une vérification expérimentale suffisante de la proposition énoncée par Clausius et Rankine.

Cette vérification a été donnée par Hirn (3). Une chaudière produisant de la vapeur d'eau à haute pression est mise en communication avec un cylindre de cuivre terminé par des glaces épaisses ; lorsque ce récipient est bien purgé d'air et a pris la température de la chaudière, la vapeur qui le remplit est complètement transparente ; on ferme alors le robinet d'admission de la vapeur et on ouvre brusquement un robinet de détente ; aussitôt le cylindre se remplit d'un brouillard dû à la condensation d'une partie de la vapeur.

A l'inverse de la vapeur d'eau, la vapeur saturée d'éther, dont la chaleur spécifique est positive, doit demeurer transparente lorsqu'on la soumet à une détente, tandis qu'une compression brusque doit y déterminer un brouillard ; c'est également ce que Hirn a constaté (4).

Aux températures voisines du point critique, la chaleur spéci-

1. Clausius. Poggendorff's Annalen. T. 74 p. 368 et p. 500 ; 1850. — Théorie mécanique de la chaleur. 1re Edition. Mémoire I.

2. Rankine. Transactions of The Royal Society of Edimburgh, vol. XX, part. 1, p. 157 ; 1850.

3. Hirn. Bulletin n° 133 de la Société Industrielle de Mulhouse.

4. Hirn, Cosmos, 10 avril 1863,

fique de la vapeur saturée est négative pour tous les corps, tandis que la chaleur spécifique du liquide saturé est positive ; une détente adiabatique doit donc, aux températures voisines du point critique, provoquer la vaporisation partielle d'un liquide purgé de vapeur et la condensation partielle d'une vapeur sèche. Il est aisé de soumettre cette proposition au contrôle de l'expérience. De l'acide carbonique liquide étant, dans un tube de Cailletet, au contact de la vapeur saturée, on provoque une très légère détente; durant cette détente rapide, on observe les mêmes phénomènes que si l'on détendait, d'une part, de la vapeur sèche d'acide carbonique, et, d'autre part, de l'acide carbonique liquide purgé de vapeur, l'équilibre de température n'ayant pas le temps de s'établir entre les deux masses. A chacune d'elles la théorie précédente doit être appliquée séparément ; on voit alors des bulles de vapeur se former et s'élever dans le liquide, tandis qu'un brouillard, se résolvant en une pluie de fines gouttelettes liquides, prend naissance au sein de la vapeur.

6. — **Formules approchées de Clausius.** — Nous venons d'étudier les effets d'une modification adiabatique élémentaire; mais il est fort utile, surtout au point de vue de l'étude des machines à vapeur, de donner des formules immédiatement applicables à une modification finie; d'ailleurs des formules approchées suffisent à cet objet.

Nous admettrons les hypothèses suivantes :

1° *La température est notablement inférieure à la température critique* en sorte que le volume spécifique σ (T) du liquide saturé est négligeable en présence du volume spécifique **s** (T) de la vapeur saturée ;

2° La chaleur spécifique sous pression constante $\mathbf{C_p}$ du liquide est indépendante de la température.

Cela posé, supposons que l'on se donne :

1° Le titre initial $\mathbf{x_1}$ de l'unité de masse de vapeur humide;

2° Le volume initial v_1 du système ;

3° La température initiale T_1 ;

4° La température finale T.

Nous allons voir que l'on peut calculer :

1° Le titre x de la vapeur humide dans l'état final ;

2° Le volume final v ;

3° Le travail $\mathfrak{C}_e$ accompli durant cette modification adiabatique.

La première et la dernière égalité (93) donnent en effet

$$(98) \qquad dx = -\frac{(1-x)\,m + xm'}{r}\,dT$$

On a d'ailleurs, en vertu des approximations indiquées,

$$m = C_p$$

$$m' = C_p + T\frac{d}{dT}\left(\frac{r}{T}\right)$$

En portant dans la formule (98) on trouve

$$r\,dx = -\left[C_p + xT\frac{d}{dT}\left(\frac{r}{T}\right)\right]dT = r\frac{dx}{dT}\,dT$$

$$\frac{d}{dT}\left[x\frac{r}{T}\right] = -\frac{C_p}{T}$$

En intégrant entre T_1 et T, on trouve

$$x\frac{r}{T} - x_1\frac{r_1}{T} = -C_p \text{ log. nép. } \frac{T}{T_1}$$

d'où on déduit

$$(99) \qquad x = \frac{T}{r}\left[\frac{x_1 r_1}{T_1} - C_p \text{ log. nép. } \frac{T}{T_1}\right]$$

Le volume v a pour expression

$$v = xu$$

ou, en vertu de la formule de Clapeyron,

$$v = Ex \frac{r}{T} \frac{1}{\frac{dp}{dT}}$$

ou, en remplaçant x par sa valeur (99),

$$(100) \qquad v = \frac{E}{\frac{dp}{dT}} \left[\frac{x_1 r_1}{T_1} - C_p \text{ log. nép. } \frac{T}{T_1} \right]$$

Le travail $\mathfrak{T}_e$ a pour expression

$$\mathfrak{T}_e = \int_{v_1}^{v} pdv = pv - p_1 v_1 - \int_{T_1}^{T} v \frac{dp}{dT} dT$$

Mais, d'après la formule (100)

$$v \frac{dp}{dT} = E \left[\frac{x_1 r_1}{T_1} - C_p \text{ log. nép. } \frac{T}{T_1} \right]$$

On a donc

$$\mathfrak{T}_e = pv - p_1 v_1 - E \frac{x_1 r_1}{T_1} (T - T_1) + EC_p \int_{T_1}^{T} \text{log. nép. } \frac{T}{T_1} dT$$

d'où

$$(101) \qquad \mathfrak{T}_e = pv - p_1 v_1 - E \frac{x_1 r_1}{T_1} (T - T_1) - EC_p (T - T_1) + EC_p T \text{ log. nép. } \frac{T}{T_1}$$

ou enfin, en remplaçant les températures absolues T et T_1 par les températures centigrades t et t_1,

$$(101\ bis) \quad \mathfrak{T}_e = pv - p_1 v_1 - \frac{x_1 r_1}{273 + t_1} (t - t_1) - EC_p (t - t_1) + 2{,}3025\ EC_p\ (273 + t) \log_{.10} \frac{273 + t}{273 + t_1}$$

Ces formules sont dues à Clausius (1). En prenant $t_1 = 150°$ cent. $x_1 = 1$ on peut calculer la table suivante qui permet de suivre la détente adiabatique d'une vapeur primitivement saturée sèche.

TABLEAU XXXV

DONNÉES RELATIVES A LA DÉTENTE ADIABATIQUE D'UNE VAPEUR PRIMITIVEMENT SÈCHE

t	x	$\frac{v}{v_1}$	$\mathfrak{T}_e$
150°	1	1	»
125°	0,956	1,88	11300 kgrammètres
100°	0,911	3,90	23200
75°	0,866	9,23	35900
50°	0,821	25,70	49300
25°	0,776	88,70	63900

Remarque. — On peut résoudre le problème précédent en partant de l'équation (58)

$$dQ = Td\left[\Sigma + \frac{xr}{T}\right]$$

dans laquelle on fait $dQ = o$.

L'équation de l'adiabatique est donc

$$d\left[\Sigma + \frac{xr}{T}\right] = o$$

ou, en intégrant,

$$\Sigma + \frac{xr}{T} = \Sigma_1 + \frac{x_1 r_1}{T_1} \qquad (102)$$

1. Clausius. Poggendorff's Annalen. T. 97, p. 441 et p. 513; 1856. — Théorie mécanique de la chaleur trad. Folie. 1re Edition. T. I, p. 180.

En combinant cette équation avec les deux suivantes

(103) $\qquad v_1 = x_1 u_1 \qquad v = xu$

(en négligeant le volume spécifique σ du liquide saturé.)

on peut construire l'adiabatique par points en se servant, par exemple pour la vapeur d'eau, des tables que l'on trouve dans tous les ouvrages qui traitent de la théorie de la machine à vapeur. Si on connaît x_1, ces tables donnant u_1, la première équation (103) fournit la valeur v_1 : l'équation (102) permet alors de calculer la valeur x qui correspond à la température T et la seconde équation (103) conduit à la valeur de v.

Le travail produit dans cette modification adiabatique s'obtient au moyen de l'équation (42) dans laquelle en fait $dQ = 0$ et qui donne ainsi

$$\frac{1}{E} d\mathfrak{C}_0 = - dq - d[x\rho_T]$$

ou, en intégrant entre les limites T_1 et T

(104) $$\frac{1}{E}\mathfrak{C}_0 = q_1 - q + x_1\rho_{T_1} - x\rho_T$$

Les équations (102), (103) et (104) sont celles que, dans la pratique, on emploie le plus souvent pour construire la courbe de détente des vapeurs saturées, quand on dispose de tables du genre de celles que nous venons de signaler.

Exemple. — Une masse de vapeur d'eau saturée sèche égale à 1 kilog. à la pression de 4 atmosphères est détendue jusqu'à la pression de 1 atmosphère. On demande quels sont le titre x et le volume v à la fin de cette détente ainsi que le travail produit.

Les tables qui se trouvent à la fin du tome II de la *Technische Thermodynamik* de Zeuner, donnent

$$E\Sigma_1 = 181{,}103 \qquad E\frac{r_1}{T_1} = 513{,}587 \qquad u_1 = 0{,}4474$$

$$E\Sigma = 132{,}954 \qquad E\frac{r}{T} = 609{,}856 \qquad u = 1{,}6495$$

Comme $x_1 = 1$, les formules précédentes conduisent aux valeurs suivantes

$$v_1 = 0{,}4474 \qquad x = 0{,}9211 \qquad v = 1{,}5203 \qquad \frac{v}{v_1} = 3{,}390$$

Comme $x < x_1$ il y a condensation de la vapeur d'eau par suite de la détente.

D'autre part les tables de Zeuner fournissent les déterminations suivantes

$q_1 = 145{,}310$ $\quad q = 100{,}500$ $\quad \rho_{T_1} = 461{,}496$ $\quad \rho_T = 496{,}300$

En portant ces valeurs dans l'équation (104) on trouve

$$\mathfrak{T}_e = 20845 \text{ kilogrammètres.}$$

7. — **Sur la forme de la courbe de détente adiabatique d'une vapeur humide.** — La forme de la courbe de détente d'une vapeur humide présente un grand intérêt dans l'étude des machines à vapeur. Aussi un grand nombre d'ingénieurs ont-ils cherché à représenter cette courbe par une équation. Rankine (1) a le premier proposé de représenter pour la vapeur d'eau cette courbe par l'équation

$$pv^{\mu} = p_1 v_1^{\mu} \tag{105}$$

dans laquelle p_1 et v_1 dépendent des conditions initiales. Il a proposé pour μ la valeur **1,111**, mais sans indiquer si cette formule s'applique ou non au cas où, dans l'état initial, la vapeur saturée est sèche ou humide. Grashof (2) a proposé la même formule en prenant $\mu = 1{,}140$ mais en limitant l'application de la formule au cas où la vapeur saturée est initialement sèche. Zeuner (3) a fait une étude de cette formule en déterminant les valeurs que prend μ pour la vapeur d'eau lorsque, les pressions initiales étant de **8**, **4**, **2**, **1** atmosphères, les pressions finales sont de **4**, **2**, **1** et **0,5** atmosphères, *la vapeur d'eau étant au début saturée et sèche*.

1. Rankine. Manual of applied Mechanics. — A Manual of the Steam engine, p. 385.

2. Grashof. Vorwort in « Völker's Indicator ». Berlin 1863. — Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. T. 8, p. 151.

3. Zeuner. Technische Thermodynamik. T. 2, p. 80.

TABLEAU XXXVI

VALEURS DE μ $[pv^{\mu} = p_1 v_1^{\mu}]$

la vapeur étant initialement saturée et sèche.

Pressions initiales p_1 en atmosphères	PRESSIONS FINALES p EN ATMOSPHÈRES			
	0,5	1	2	4
8	$x = 0{,}8541$	0,8844	0,9182	0,9564
	$\frac{v}{v_1} = 11{,}577$	6,236	3,375	1,834
	$\mu = 1{,}1321$	1,1360	1,1396	1,1431
4	$x = 0{,}8882$	0,9211	0,9580	
	$\frac{v}{v_1} = 6{,}282$	3,390	1,837	
	$\mu = 1{,}1315$	1,1354	1,1399	
2	$x = 0{,}9241$	0,9598		
	$\frac{v}{v_1} = 3{,}409$	1,842		
	$\mu = 1{,}1304$	1,1344		
1	$x = 0{,}9614$			
	$\frac{v}{v_1} = 1{,}848$			
	$\mu = 1{,}1291$			

Ce tableau nous montre :

(α) que, pour une même pression initiale, les valeurs de μ vont en augmentant avec la pression finale ;

(β) que, pour une même pression finale, les valeurs de μ vont en croissant avec la pression initiale.

Toutefois les différences constatées entre les valeurs de μ sont assez faibles pour que, dans la pratique des machines à vapeur, on prenne pour μ la valeur moyenne

$$\mu = 1{,}135$$

qui est très voisine de la valeur de μ proposée par Grashof.

Cette valeur de μ varie d'ailleurs avec le titre initial de la vapeur. Zeuner a calculé les valeurs de μ qui correspondent à diverses valeurs du titre initial de la vapeur humide. Les résultats de ce calcul sont consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU XXXVII

VALEURS DE μ $[pv^{\mu} = p_1 v_1^{\mu}]$

en fonction du titre initial x_1 de la vapeur humide

Pressions initiales p_1 en atmosphères	TITRE INITIAL x_1 de la vapeur humide	PRESSIONS FINALES p EN ATMOSPHÈRES		
		0,5	1	2
4	$x_1 = 0{,}90$	$\mu = 1{,}1236$	$\mu = 1{,}1268$	$\mu = 1{,}1302$
	0,80	$= 1{,}1140$	$= 1{,}1164$	$= 1{,}1190$
	0,70	$= 1{,}1019$	$= 1{,}1036$	$= 1{,}1047$
2	$x_1 = 0{,}90$	$\mu = 1{,}1231$	$\mu = 1{,}1264$	
	0,80	$= 1{,}1141$	$= 1{,}1166$	
	0,70	$= 1{,}1028$	$= 1{,}1044$	
1	$x_1 = 0{,}90$	$\mu = 1{,}1223$		
	0,80	$= 1{,}1138$		
	0,70	$= 1{,}1032$		

Ce tableau nous montre que, pour un même titre initial x_1, μ est très sensiblement constant. On peut prendre pour μ les valeurs moyennes suivantes correspondant à diverses valeurs du titre initial.

$x_1 = 1$	$\mu = 1{,}135$
$0{,}90$	$1{,}125$
$0{,}80$	$1{,}115$
$0{,}70$	$1{,}103$

Ces valeurs de μ en fonction du titre initial x_1 sont bien représentées par la formule empirique

$$\mu = 1{,}035 + 0{,}100\, x_1$$

formule qui est valable entre les limites $x_1 = 1$ et $x_1 = 0{,}70$, et dans les limites où sont comprises les pressions initiales et finales indiquées dans les tableaux précédents.

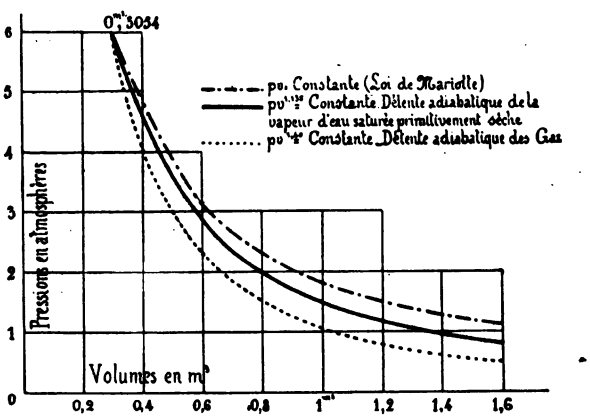


FIG. 18

La fig. 18 représente les trois lois de détente définies par les formules.

pv = constante (loi de Mariotte).

$pv^{1,135}$ = constante.

$pv^{1,40}$ constante.

Elle montre nettement les différences qui existent entre ces lois.

§ 7. — Transformations isodynamiques d'un mélange de liquide et de vapeur saturés.

Si dans le plan des (p, v) la tension de vapeur saturée d'une vapeur humide varie avec le volume v occupé par l'unité de masse de cette vapeur de telle façon que *l'énergie interne* de cette masse reste *constante,* on dit que le point (p, v) trace dans le plan des (p, v) une *courbe isodynamique* de cette vapeur.

D'après la formule (31), la variation d'énergie interne qui se produit dans la transformation infiniment petite d'une vapeur saturée a pour expression

$$dU = dq + d[x\rho_T] \tag{31}$$

Si la vapeur humide passe d'un état initial 1 à un état quelconque de telle façon que l'énergie interne reste constante, on a

$$q + x\rho_T = q_1 + x_1\rho_{T_1} \tag{106}$$

L'équation (28) donne

$$(107)\quad \begin{cases} v = xu + \sigma \\ v_1 = x_1u_1 + \sigma \end{cases}$$ en négligeant la variation avec la température du volume spécifique du liquide saturé.

L'ensemble des équations (106) et (107) permet de

résoudre le problème de la détermination des courbes isodynamiques d'une masse de vapeur humide.

Supposons en effet que l'on se donne dans l'état initial **1** le titre x_1 de la vapeur humide, la température t_1° cent. ou T_1 absolue et la température **t** de l'état final.

La connaissance de t_1 donne les valeurs des grandeurs u_1, q_1, ρ_{T_1}, σ ; la seconde des deux équations (107) donne alors la valeur de v_1. La connaissance de **t** donne **u**, **q**, ρ_T, σ ; l'équation (106) fixe alors la valeur du titre **x** et la première des équations (107) fournit alors la valeur de **v**.

Aux deux membres de l'équation (106) retranchons le produit $x_1\rho_T$, nous avons

$$(108) \quad x - x_1 = \frac{q_1 - q + x_1(\rho_{T_1} - \rho_T)}{\rho_T}$$

Supposons par exemple que le système soit formé par de la vapeur d'eau humide. D'après des formules empiriques que nous avons indiquées plus haut, nous pouvons écrire la différence $(x - x_1)$ sous la forme

$$(108\ bis) \quad x - x_1 = \frac{(1{,}013 - 0{,}791\, x_1)(t_1 - t)}{575{,}40 - 0{,}791\, t}$$

Or le titre x_1 est toujours compris entre **0** et **1**, donc $x - x_1$ est du signe de $(t_1 - t)$. Or l'inégalité $t_1 - t > 0$ correspond à une détente de la vapeur d'eau humide et l'inégalité $t_1 - t < 0$ correspond à une compression, car $(t_1 - t)$ est du signe de $(p_1 - p)$. On peut donc énoncer la proposition suivante :

Une détente isodynamique produit une vaporisation

partielle d'une masse de vapeur d'eau humide; une compression isodynamique produit une condensation partielle.

Supposons que la détente isodynamique soit poussée assez loin pour que la masse de vapeur humide passe toute entière à l'état de vapeur sèche. Dans ce cas on a $\mathbf{x = 1}$ et par suite

$$\mathbf{q} + \rho_T = \mathbf{q}_1 + \mathbf{x}_1\rho_{T_1}$$

$$\mathbf{t} = \frac{\mathbf{q}_1 + \mathbf{x}_1\rho_{T_1} - 575{,}40}{0{,}222} \tag{109}$$

Connaissant $\mathbf{t}$ on a immédiatement la tension de vapeur saturée correspondante $\mathbf{p}$, les volumes $\mathbf{u}$, σ, et le volume $\mathbf{v}$ donné par l'équation

$$\mathbf{v} = \mathbf{u} + \sigma \tag{110}$$

On obtient ainsi dans le plan des $(\mathbf{p}, \mathbf{v})$ le point d'intersection de la courbe isodynamique étudiée avec la courbe $\mathcal{V}$ de compressibilité de la vapeur saturée sèche que nous avons définie plus haut.

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation isodynamique est donnée par l'équation fournie par le principe de l'équivalence

$$\mathbf{dQ} = \mathbf{dU} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pdv}$$

dans laquelle on fait $\mathbf{dU} = \mathbf{0}$. On a donc

$$\mathbf{dQ} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{pdv}$$

Mais la première des équations (107) donne, en négligeant la variation du volume spécifique du liquide saturé,

$$dv = d(xu)$$

On a donc

$$dQ = \frac{1}{E} pd(xu) = \frac{1}{E}\left\{d(pxu) - xu\frac{dp}{dT}dT\right\}$$

ou, en appliquant la formule de Clapeyron,

$$dQ = \frac{1}{E} d(pxv) - \frac{xr}{T} dT$$

et, en résolvant l'équation (106) par rapport à x,

$$dQ = \frac{1}{E} d(pxu) - \frac{r}{T\rho_T}(q_1 + x_1\rho_{T_1} - q)\,dT$$

On déduit de là en intégrant pour une *transformation isodynamique finie,*

$$(111)\quad Q = \frac{1}{E}[pxu - p_1x_1u_1] - \int_{t_1}^{t} \frac{r}{(273+t)\rho_T}(q_1 + x_1\rho_{T_1})\,dt$$

Exercice. — Dans un cylindre se trouve 1 kilog. d'un mélange d'eau et de vapeur d'eau sous la pression $p_1 = 5$ atmosphères et au titre $x_1 = 0{,}80$; on détend d'une manière isodynamique cette masse de vapeur humide jusqu'à la pression de 1 atmosphère. On demande quels sont après cette détente, le volume et le titre de cette masse de vapeur ?

Dans l'état initial on a

$p_1 = 5$ atmosphères $\quad t_1 = 152°,22$ cent. $\quad q_1 = 153{,}741$
$\rho_{T_1} = 454{,}99 \quad u_1 = 0{,}3626$ mèt. cube.

Quand la masse de vapeur humide est détendue à la pression de 1 atmosphère, on a

$p = 1$ atmosphère $\quad t = 100°00$ cent. $\quad q = 100{,}500$
$\rho_T = 496{,}300 \quad u = 1{,}6495$

L'équation (106) donne alors $x = 0{,}8407$ et les équations (107)

$$V_1 = 0{,}2911 \qquad v = 1{,}3877 \text{ cbm.}$$

Le coefficient de détente est alors

$$\frac{v}{v_1} = 4{,}766$$

Supposons que la courbe isodynamique puisse être représentée par l'équation

$$pv^\gamma = p_1 v_1^\gamma$$

Le coefficient γ est alors donné par la relation

$$\gamma = \frac{\log. p_1 - \log. p}{\log. v - \log. v_1} = 1{,}031$$

Comme on le voit, l'exposant γ est voisin de l'unité et la courbe isodynamique se rapproche d'une hyperbole équilatère.

Pour que la détente de 5 atmosphères à 1 atmosphère fasse passer la vapeur humide à l'état de vapeur sèche, il faut que l'équation (106) soit vérifiée pour $x = 1$, ce qui, avec les données précédentes, donne $x_1 = 0{,}965$.

§ VIII. — Transformations à volume constant d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés.

1. — Echauffement ou refroidissement sous volume constant d'une masse de vapeur humide. — Considérons l'unité de masse d'un mélange de liquide et de vapeur au titre x_1 sous la tension de vapeur saturée p_1. Le volume v_1 de cette masse est

$$v_1 = x_1 u_1 + \sigma$$

Echauffons ou refroidissons sous le volume constant v_1 cette masse de vapeur humide de manière à donner à la pression la valeur p et au titre la valeur x. Si nous négligeons dans ces conditions la variation du volume spécifique σ du liquide saturé (cas des températures

très inférieures à la température critique), nous avons pour le volume v_1

$$v_1 = xu + \sigma$$

La comparaison des deux valeurs de v_1 donne

$$x = \frac{x_1 u_1}{u} \tag{112}$$

La quantité de chaleur absorbée dans cette modification à volume constant se calcule au moyen de l'équation (42) en y faisant $dv = 0$

$$dQ = dq + d\,[x\rho_T]$$

ou, en intégrant à partir d'un état initial 1,

$$Q = q - q_1 + x\rho_T - x_1\rho_{T_1}$$

ou, en tirant x de l'équation (112),

$$Q = q - q_1 + x_1 u_1 \left[\frac{\rho_T}{u} - \frac{\rho_{T_1}}{u_1}\right] \tag{113}$$

D'autre part l'équation (58) et le théorème de Carnot donnent

$$dS = \frac{dQ}{T} = d\left[\Sigma + \frac{xr}{T}\right]$$

On en déduit pour la variation d'entropie dans la modification que subit le système à partir de l'état initial 1,

$$S - S_1 = \Sigma - \Sigma_1 + \frac{xr}{T} - \frac{x_1 r_1}{T_1}$$

ou enfin, en tirant la valeur de x de l'équation (112),

$$S - S_1 = \Sigma - \Sigma_1 + x_1 u_1 \left[\frac{r}{Tu} - \frac{r_1}{T_1 u_1}\right]. \tag{114}$$

Cette équation permet de construire dans le plan

(**S**,**T**) la courbe représentative de l'entropie du système en fonction de la température. Quant à la courbe qui, dans le plan (**p**, **v**), figure les variations du volume **v** en fonction de la tension de vapeur saturée **p**, elle se réduit à une droite parallèle à l'axe des coordonnées **op**.

En élevant suffisamment à volume constant la température et par suite la pression, on peut faire en sorte que le liquide soit complètement vaporisé c'est-à-dire que le titre du système devienne égal à **1**. Dans ce cas l'équation (112) donne

$$(115) \qquad u_2 = x_1 u_1$$

et l'équation (113) fournit, pour la quantité de chaleur absorbée, l'expression

$$(116) \quad Q_2 = q_2 - q_1 + x_1 u_1 \left[\frac{\rho_{T_2}}{u_2} - \frac{\rho_{T_1}}{u_1} \right]$$

Si, à partir de ce moment, on continue à fournir de la chaleur au système et à élever la température et la tension de vapeur saturée, les formules précédentes ne peuvent plus être appliquées, la vapeur passant à l'état de vapeur surchauffée.

Exercice. — Dans un vase se trouve un mélange de **G** kgr. d'eau et de vapeur d'eau au titre de **0,763** sous la pression de **1,5** Atmosphères ; quelle est la quantité de chaleur que dégage le système lorsque, à volume constant, on abaisse la tension de vapeur saturée à la valeur de **0,1** Atmosphère?

Le système contient **0,763 G** de vapeur d'eau
et **0,237 G** d'eau.

Dans l'état initial on a

$x_1 = 0{,}763 \quad p_1 = 1{,}5$ atmosph. $\quad u_1 = 1{,}1259$

$$q_1 = 112{,}408 \frac{\rho_{T_1}}{u_1} = 432{,}56$$

et dans l'état final

$$p = 0{,}1 \text{ atmosph.} \quad u = 14{,}552 \quad q = 46{,}282\,\frac{\rho_T}{u} = 37{,}029$$

L'équation (112) donne

$$x = 0{,}059$$

Dans l'état final, la masse G de vapeur humide contient donc $Gx = 0{,}059\,G$ de vapeur et $G(1-x) = 0{,}941\,G$ d'eau.

La quantité de chaleur dégagée pendant cette transformation est, d'après l'équation (113)

$$q = 405{,}86\,G \text{ cal. kg.}$$

Reprenons le système de la masse G de vapeur humide dans l'état initial et échauffons-le jusqu'à faire disparaître les dernières traces de liquide. Quand il en est ainsi, l'équation (115) donne

$$u_2 = 0{,}8589$$

A cette valeur de u_2 correspondent les valeurs $p_2 = 2$ Atm.
$t_2 = 120°,60.$

$$q_2 = 121{,}417\,\frac{\rho_{T_2}}{u_2} = 558{,}86$$

Ces valeurs portées dans l'équation (116) donnent pour la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation

$$Q_2 = 117{,}53\,G \text{ cal.-kgm.}$$

2. — **Chaleur spécifique sous volume constant d'une vapeur saturée sèche ou humide.** — Pour étudier les transformations à volume constant d'une vapeur humide partons des équations (53) ou (53 *bis*).

$$dQ = \omega dT + \frac{1}{E} Td\left[v\frac{dp}{dT}\right] = C_p dT + \frac{1}{E} Td\left[v\frac{dp}{dT}\right]$$

Si l'échauffement se fait à volume constant, cette équation devient

$$(117) \quad \frac{dQ_v}{dT} = \omega + \frac{1}{E} Tv\frac{d^2p}{dT^2} = C_p + \frac{1}{E} Tv\frac{d^2p}{dT^2}$$

ou, en tenant compte de la définition de la quantité ρ_T et de la formule de Clapeyron,

$$(118)\quad \frac{dQ_v}{dT} = \omega + v\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] = C_p + v\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

Sous cette forme on voit que le second membre de l'équation (118) représente une chaleur spécifique. *C'est la chaleur spécifique sous volume constant de la vapeur hnmide au titre* **x**; désignons-la par Γ_x. Nous avons, par définition,

$$(119)\quad \Gamma_x = \omega + v\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] = C_p + v\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

ce qui montre que cette chaleur spécifique est une fonction de la température et du volume **v**, c'est-à-dire de la température et du titre **x** de la vapeur.

Introduisons la chaleur spécifique sous pression constante C_p du liquide. Les relations

$$(28)\quad v = xu + \sigma \text{ ou sensiblement } v = xu$$

$$(52)\quad \omega = C_p - \frac{T}{E}\sigma\frac{d^2p}{dT^2} = C_p - \sigma\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

ou sensiblement

$$\omega = C_p$$

permettent de déduire de l'équation (119) la relation

$$(119\ bis)\quad \Gamma_x = C_p + \frac{T}{E}xu\frac{d^2p}{dT^2} = C_p + xu\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

D'autre part, la formule de Clapeyron donne

$$\frac{dr}{dT} = \frac{1}{E}u\frac{dp}{dT} + \frac{1}{E}T\frac{du}{dT}\cdot\frac{dp}{dT} + \frac{1}{E}Tu\frac{d^2p}{dT^2}$$

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT} + \frac{1}{E} Tu \frac{d^2p}{dT^2}$$

ou bien

$$(120) \qquad \Gamma_x = C_p + x\left[\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT}\right]$$

Dans le cas où le système est formé d'une masse de vapeur saturée sèche, on a $x = 1$. Les équations précédentes dans lesquelles on fait $x = 1$ ne peuvent être appliquées qu'au cas où l'on refroidit cette masse de vapeur, puisqu'un échauffement transforme cette vapeur saturée en vapeur surchauffée à laquelle les formules précédentes ne sont plus applicables. Dans ce cas les équations (119 *bis* et 120) deviennent

$$(121) \qquad \Gamma_1 = C_p + u \frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

$$(122) \qquad \Gamma_1 = C_p + \left[\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT}\right]$$

Mais, comme on étudie le système à des températures très inférieures à la température critique, on a d'après la formule (59) en introduisant la chaleur spécifique m' de la vapeur saturée,

$$(59) \qquad m' = C_p + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

$$(123) \qquad \Gamma_1 = m' - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT}$$

Les nombres contenus dans la colonne 11 du tableau de la fin du § 4 permettent de calculer *pour la vapeur d'eau* les valeurs de Γ_1 en partant de la formule (121). On trouve ainsi

p Atmosphères	Γ_1 (1) Calories-kgram.
0,5	19,583
1	16,957
5	11,603
10	9,638
14	8,732

Pour la vapeur saturée sèche d'*anhydride sulfureux*, on a, aux températures éloignées du point critique

t (températ. cal.)	$\frac{r}{u}\cdot\frac{du}{dT}$	Γ_1
0°	— 3cal. 666	+ 3cal. 250
10°	3 316	2 926
20°	3 049	2 692
30°	2 796	2 466
40°	2 447	2 147
50°	2 069	1 799
60°	1 785	1 550

La formule (120) peut s'écrire, en ajoutant et retranchant $x C_p$,

$$\Gamma_x = (1 - x)\, C_p + x\left[C_p + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \frac{r}{u}\cdot\frac{du}{dT}\right]$$

ou, en tenant compte des relations (59 et 123),

$$(120\ bis) \qquad \Gamma_x = (1 - x)\, C_p + \Gamma_1 x$$

Remarque. — On peut facilement établir des relations qui sont vraies jusqu'au point critique.

De la formule (28) on tire en différentiant

---

1. J.-J. Müller. Ueber die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe. (Poggendorff's Annalen, Jubelband, 1874, p. 227).

$$dx = \frac{dv}{u} - \frac{x}{u} \cdot \frac{du}{dT} dT - \frac{1}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT} dT$$

En portant cette valeur de dx dans l'équation (61), celle-ci se met sous la forme

$$dQ = \left\{ m + x(m' - m) - \frac{r}{u}\left[\frac{d\sigma}{dT} + x \frac{du}{dT} \right] \right\} dT + \frac{r}{u} dv.$$

La chaleur spécifique sous volume constant Γ_x a donc pour expression

$$(124) \qquad \Gamma_x = m + x(m' - m) - \frac{r}{u}\left[\frac{d\sigma}{dT} + x \frac{du}{dT} \right].$$

En faisant dans cette formule $x = 1$ on obtient pour *la chaleur spécifique sous volume constant de la vapeur d'eau saturée*

$$(125) \qquad \Gamma_1 = m' - \frac{r}{u} \cdot \frac{ds(T)}{dT}$$

$s(T)$ étant le volume spécifique de la vapeur saturée à la température T.

La chaleur spécifique sous volume constant du liquide saturé s'obtient en faisant $x = 0$ dans la relation (124).

$$(126) \qquad \Gamma_0 = m - \frac{r}{u} \cdot \frac{d\sigma(T)}{dT}$$

Enfin Γ_x peut se mettre sous la forme

$$(124\ bis) \qquad \Gamma_x = (1 - x)\Gamma_0 + x\Gamma_1$$

3. — Comment varie la tension de la vapeur dans une chaudière lorsque la soupape d'écoulement de la vapeur est fermée. —

Les formules sur lesquelles repose la solution du problème précédent, permettent de résoudre une question qui présente une grande importance au point de vue de la conduite des chaudières. Le problème qui se pose dans ces conditions est le suivant.

On fournit d'une manière continue de la chaleur à une chaudière; *comment varie avec le temps la tension*

de la vapeur dans cette chaudière lorsque, à partir d'un certain moment, la soupape d'écoulement de la vapeur est maintenue fermée (1).

Soient, au moment de la fermeture de la soupape, **G** la masse de vapeur et d'eau qui se trouve dans la chaudière, et $\mathbf{Gx_1}$ la masse de vapeur saturée qui s'y trouve à la température $\mathbf{t_1}$ et sous la tension de vapeur saturée $\mathbf{p_1}$. Supposons que, par un échauffement continu de la chaudière pendant le temps ϑ, la masse de vapeur devienne égale à **Gx**, que la température et la pression prennent des valeurs **t** et **p**. La quantité de chaleur absorbée par la chaudière pendant ce temps est alors, puisque le système est maintenu sous volume constant,

$$\mathbf{Q = G\left[q - q_1 + x_1 u_1 \left(\frac{\rho_r}{u} - \frac{\rho_{r_1}}{u_1}\right)\right]}$$

Si $\mathbf{Q_m}$ désigne la quantité de chaleur absorbée en moyenne dans une minute par la chaudière, on a en exprimant le temps ϑ en minutes

$$\mathbf{Q_m \times \vartheta = Q}$$

et par suite

$$(127) \qquad \vartheta = \frac{\mathbf{G}}{\mathbf{Q_m}}\left[\mathbf{q - q_1 + x_1 u_1 \left(\frac{\rho_r}{u} - \frac{\rho_{r_1}}{u_1}\right)}\right]$$

Cette équation qui donne la solution du problème peut être simplifiée dans la pratique. Dans les chaudières ordinaires la masse de vapeur qui s'y trouve est assez petite par rapport à la masse de l'eau pour que

1. Zeuner. Neue Tabelle für gesättigte Wasserdämpfe. Schweizerische polytechnische Zeitschrift. T. VIII. 1863. — Technische Thermodynamik. T. II, p. 90.

l'on puisse négliger le terme contenant x_1 en facteur. D'autre part dans les limites de température où l'on opère, on peut écrire

$$\left.\begin{array}{l} q = 1{,}013\ t \text{ (Clausius)} \\ \text{ou } q = 1{,}0224\,t \text{ (Zeuner)} \end{array}\right\} \text{ c'est-à-dire } q = C_p t.$$

Avec ces approximations on voit que l'équation (127) s'écrit

$$\vartheta = \frac{GC_p\,(t - t_1)}{Q_m} \tag{128}$$

Le temps ϑ que met la tension de vapeur de l'eau de chaudière, dont la soupape d'écoulement de la vapeur est fermée, à passer d'une valeur p à une valeur p_1 est donc :

1° Proportionnel à l'élévation de température $(t - t_1)$;

2° Proportionnel au poids total de la vapeur et de l'eau liquide qui se trouve dans la chaudière et par suite au poids de l'eau liquide (la masse de la vapeur étant négligeable par rapport à celle-ci);

3° Inversement proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée par la chaudière durant l'unité de temps.

La formule (128), due à Zeuner, montre l'influence du poids d'eau contenu dans la chaudière et (par Q_m) de la grandeur de la surface de chauffe. Elle montre que le temps nécessaire pour que la pression augmente d'une certaine valeur est sensiblement proportionnel au volume de la chaudière et à la grandeur de la surface de chauffe.

Pendant le temps $d\vartheta$ la vapeur contenue dans la chaudière étudiée subit une élévation de température dt donnée par la formule

$$d\vartheta = \frac{GC_p}{Q_m}\,dt$$

Désignons le quotient $w = \frac{dp}{d\vartheta}$ sous le nom de *vitesse avec laquelle croît dans une chaudière fermée la tension de la vapeur*. La formule précédente donne

$$(129) \qquad w = \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{Q_m}{GC_p} \cdot \frac{dp}{dt}$$

Or $\frac{dp}{dt}$ est le coefficient angulaire de la tangente à la courbe des tensions de vapeur; il mesure donc la vitesse d'accroissement de la tension de vapeur dans la chaudière. Les tables qui donnent ce coefficient montrent que cette vitesse d'accroissement augmente rapidement avec la pression.

Dans les conditions normales de chauffe d'une chaudière, la vitesse w d'augmentation de la pression doit être petite et les irrégularités dans la chauffe c'est-à-dire les variations dans la valeur de la quantité de chaleur Q_m absorbée par la chaudière dans l'unité de temps doivent avoir une faible influence sur w. La formule (129) montre qu'il en est ainsi lorsque le poids d'eau contenu dans la chaudière est très grand et que le quotient $\frac{dp}{dt}$ est petit. Il est donc plus facile de conduire la chauffe d'une grande chaudière à basse pression que d'une petite chaudière à haute pression, surtout quand cette dernière, comme les chaudières de locomotive, est munie d'une grande surface de chauffe.

Exemple. — Une chaudière cylindrique ordinaire a **18** qm. de surface de chauffe et une capacité de **11** cbm (elle peut alimenter une machine de **15** chevaux); elle fournit en marche normale, par mètre carré de surface de chauffe et par heure, **25** kg. de vapeur à **5** atmosphères de pression c'est-à-dire dont la température $t_1 = 152{,}22$; enfin la chaudière est remplie d'eau à **0,6** de son volume et la température de l'eau introduite au début est de **15°**.

La masse de vapeur que cette chaudière fournit par minute à la machine qu'elle alimente est

$$\frac{18 \times 25}{60} = 7{,}5 \text{ kgr.}$$

Si la vapeur à **5** atmosphères de pression était formée à partir de l'eau à **0°** Cent., 1 kg d'eau exigerait $\lambda = q + r = q + \rho_r + Apu = 652{,}93$ cal. Comme l'eau d'alimentation possède déjà la température de $t_0 = 15°$, il faut retrancher de λ la quantité $q_0 = 15{,}005$ ce qui donne **637,93** cal.

Dans la marche normale de la machine, la chaudière absorbe par minute une quantité de chaleur Q_m qui a pour valeur

$$Q_m = 637{,}93 \times 7{,}5 = 4784 \text{ cal.}$$

Le volume de l'eau dans la chaudière est de $0{,}6 \times 11$ cbm et le volume de la vapeur est $0{,}4 \times 11$ cbm ; comme un mètre cube d'eau pèse **1000** kg et un mètre cube de vapeur saturée à une pression de **5** atmosphères **2,75** kg, le poids de l'eau contenue dans la chaudière est égal à **6600** kg et le poids de vapeur **12,10** kg. Le poids total est alors $G = 6612{,}1$ kg; le titre est donc

$$x_1 = \frac{12{,}10}{6612{,}1} = 0{,}00183.$$

Ces caractéristiques de la chaudière étant admises proposons-nous de résoudre la question suivante :

Le mode de chauffe de la chaudière étant le même que précédemment et la soupape d'écoulement de la vapeur étant fermée, au bout de combien de temps la pression dans la chaudière sera-t-elle égale à **10** *atmosphères?*

La pression initiale étant égale à **5** atmosphères et la pression finale étant de **10** atmosphères, les tables relatives à la vapeur d'eau donnent

$t_1 = 152°,22$ $p_1 = 5$ $q_1 = 153,74$ $u_1 = 0,3626$ $\frac{\rho_{T_1}}{u_1} = 1254,7$

$t = 180°,31$ $p = 10$ $q = 182,73$ $\frac{\rho_T}{u} = 2293$

L'équation (127) donne alors

$$\vartheta = 41,00 \text{ minutes}$$

et l'équation simplifiée (128) donne en prenant $C_p = 1,0224$

$$\vartheta = 39,69 \text{ minutes}$$

ou $\vartheta = 39,34$ minutes en prenant $C_p = 1,013$

La vitesse d'accroissement de la pression est, d'après la formule (129),

$$w = 0,708 \frac{dp}{dt}.$$

Si on prend les valeurs du quotient $\frac{dp}{dt}$ pour les pressions initiales et finales, on a d'après le tableau de la fin du § 4,

$$\left[\frac{dp}{dt}\right]_{p_1 = 5} = 1371 \text{ ou } \frac{1371}{10333} \text{ atmosphère}$$

$$\left[\frac{dp}{dt}\right]_{p = 10} = 2370,92 \text{ ou } \frac{2370,92}{10.333} \text{ atmosphère}$$

ce qui donne pour la vitesse w exprimée en atmosphères,

$$w = 0,094 \text{ pour } 5 \text{ atmosphères}$$
$$w = 0,162 \text{ pour } 10 \quad —$$

Ces nombres donnent pour cette chaudière et pour les pressions correspondantes l'augmentation de pression par minute, exprimée en atmosphères.

§ 9. — Transformations à titre constant d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés.

Considérons l'unité de masse de vapeur humide dans l'état initial (p_1, v_1, x_1) et étudions les transformations de cette masse caractérisées par ce fait que le titre reste constant. Dans l'état initial le volume v_1 de la vapeur humide est donné par

$$v_1 = x_1 u_1 + \sigma. \tag{130}$$

Dans l'état final ce volume a pour expression

$$v = x_1 u + \sigma \tag{131}$$

en négligeant les variations du volume spécifique du liquide saturé.

Si on fixe dans le plan (p,v) les positions des divers points de telle sorte que le titre x_1 reste constant, on a la courbe dite de *titre constant*. On peut construire cette courbe de la manière suivante.

Parmi les courbes de titre constant tracées dans le plan des (p, v), se trouve la courbe qui représente les variations en fonction de la température ou de la pression du volume spécifique de la vapeur saturée *sèche*, c'est-à-dire la courbe que nous avons désignée par $\mathcal{V}$ sur la fig. 16. Cette courbe correspond à $x_1 = 1$; c'est la courbe **DD** de la fig. 19. Si cette vapeur saturée sèche est à la température t et sous tension de vapeur saturée p à cette température, son volume spécifique est égal à s et l'on a

$$s = u + \sigma$$

En portant la valeur de u donnée par cette équation dans l'équation (131), on a

$$(132) \qquad v - \sigma = x_1 (s - \sigma)$$

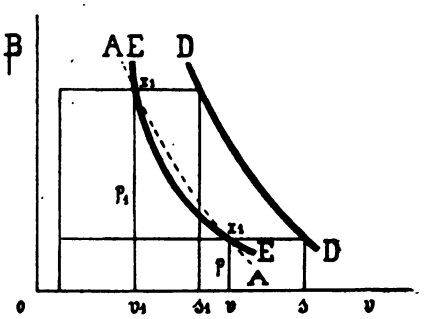


FIG. 19

Supposons tracée la courbe **DD**, il est facile de tracer la nouvelle courbe pour toutes les valeurs de $x_1 < 1$. On a, en effet, en prenant $OO_1 = \sigma$ et en tenant compte de la relation (132).

$$x_1 = \frac{\overline{O_1V}}{\overline{O_1S}} = \frac{\overline{O_1V_1}}{\overline{O_1S_1}}$$

D'autre part on a, en différentiant l'équation (132),

$$pdv = x_1 pds$$

ou, en intégrant,

$$(133) \qquad \mathfrak{T}_e = \int_{v_1}^{v} pdv = x_1 \int_{s_1}^{s} pds = x_1 \Theta_e$$

en désignant par Θ_e le travail extérieur produit durant les transformations le long de la courbe **DD** c'est-à-dire pendant les transformations de la vapeur saturée sèche.

La quantité de chaleur Q_1 absorbée dans une transformation de la vapeur saturée sèche effectuée le long de la courbe **DD** est, en intégrant l'équation (42),

$$Q_1 = q - q_1 + \rho - \rho_1 + \frac{1}{E}\int_{s_1}^{s} p\,ds$$

$$= q - q_1 + \rho - \rho_1 + \frac{1}{E}\,\Theta_e$$

Par suite, en se servant de cette équation et de l'égalité (133), la quantité de chaleur absorbée dans une transformation de la masse de vapeur humide effectuée le long de la ligne EE de titre constant a pour expression

$$Q = q - q_1 + x_1\left(\rho - \rho_1 + \frac{1}{E}\,\Theta_e\right)$$

ou, en tenant compte de la valeur de Q_1,

$$(134) \qquad Q = (1 - x_1)(q - q_1) + x_1 Q_1$$

La quantité de chaleur Q_1 se calcule d'ailleurs d'après la formule

$$Q_1 = \int_{t_1}^{t} m'\,dt$$

Exemple. — Une masse de vapeur d'eau humide égale à l'unité est à une pression initiale de **5** atmosphères; on la détend jusqu'à la pression de **1** atmosphère de telle manière que le titre de cette vapeur reste constant. Quelle est la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation ?

On a d'abord

$$Q_1 = \int_{t_1}^{t} m'\,dt = \int_{0}^{t} m'\,dt - \int_{0}^{t_1} m'\,dt$$

Or, dans le cas actuel, $t = 100$ $\quad t_1 = 152°,22$

$$\int_0^{100} m'\,dt = -\,148{,}470 \qquad \int_0^{152{,}22} m'\,dt = -\,200{,}457$$

[Table de la fin du § 4]

$$Q_1 = -\,148{,}470 - [-\,200{,}457] = +\,51{,}987 \text{ cal.}$$

D'autre part on a $q_1 = 153{,}741$ $\quad q = 100{,}500$

L'équation (134) donne alors :

$$Q = 105{,}228\, x_1 - 53{,}241 = 105{,}228\,(x_1 - 0{,}506)$$

Il résulte immédiatement de là que si $x_1 > 0{,}506$ Q est positif; il est au contraire négatif si $x_1 < 0{,}506$. Si on veut qu'à la fin de la modification le titre du mélange d'eau et de vapeur d'eau soit le même qu'au début de cette modification, il faut fournir de la chaleur au système si $x_1 > 0{,}506$; il faut au contraire enlever de la chaleur au système si $x_1 < 0{,}506$. En particulier, si $x_1 = 0{,}506$, Q est nul; si nous considérons les deux points de la courbe EE (FIG. 19) correspondant à $x_1 = 0{,}506$ pour lesquels $p_1 = 5$ atmosphères, et $p = 1$ atmosphère, ces deux points se trouvent sur la courbe de transformation adiabatique AA de la vapeur humide : en d'autres termes, la courbe de titre constant 0,506 coupe l'adiabatique AA (figurée en pointillé sur la fig. 19) en deux points.

§ 10. — Transformations d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés qui sont définies par l'équation (135). Courbe-Zéro ou Courbe de Weyrauch d'une vapeur humide.

1.—**Définition de la Courbe-Zéro d'une vapeur humide.** — La quantité de chaleur absorbée dans une modification infiniment petite de l'unité de masse d'une vapeur humide, éloignée de son état critique, est donnée par la relation (60),

$$(60) \qquad dQ = (1 - x)\, C_p dT + r dx + x m' dT.$$

Dans certaines limites la chaleur spécifique de vapeur saturée m' est négative. Dans ces mêmes limites on peut considérer une modification du système telle que l'on ait

(135) $$(1-x)\,C_p + xm' = 0$$

Etudions les transformations jouissant de cette propriété.

On tire de l'équation (135)

$$x = \frac{C_p}{C_p - m'}$$

Le volume de la masse de vapeur étudiée est alors

(136) $$v = \frac{C_p u}{C_p - m'} + \sigma.$$

Comme C_p, u, m', σ sont des fonctions de la température et par suite de la tension de vapeur saturée p, cette équation exprime une relation entre p et v. C'est donc, dans le plan (p, v), l'équation d'une courbe. J. Weyrauch, qui a le premier considéré les propriétés de cette courbe, lui a donné le nom de *Courbe-Zéro (Nullcurve)* de la vapeur humide (1).

On peut déduire le tracé de cette courbe du tracé de la courbe ∇ de la fig. 16 ou de la courbe qui représente les variations du volume de la vapeur saturée sèche en fonction de la température ou de la tension de vapeur saturée.

On tire, en effet, de l'équation (136)

$$v - \sigma = \frac{C_p u}{C_p - m'}$$

Pour les points de la courbe ∇ ou **DD** (fig. 20) on a

$$s - \sigma = u$$

et par suite

1. J. Weyrauch. Zur Theorie der Dämpfe. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. T. xx. 1876. p. 193.

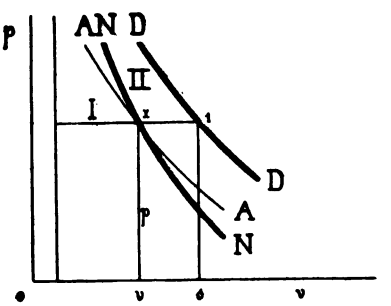


FIG. 20

$$(137)\quad \frac{v-\sigma}{s-\sigma} = \frac{C_p}{C_p - m'}$$

Si, dans la fig. 20, nous prenons $OO_1 = \sigma$, la relation (137) donne

$$\frac{\overline{O_1 v}}{\overline{O_1 s}} = \frac{C_p}{C_p - m'}.$$

Comme on sait calculer en fonction de la température le second membre de cette égalité, on peut, par une construction géométrique, construire la *Courbe-Zéro* au moyen de la courbe **DD**. Quant au point d'intersection de la *Courbe-Zéro* avec la courbe **DD** il est tel que $x = 1$; l'équation (135) donne $m' = 0$. En égalant à **0** les fonctions de la température **t** au moyen desquelles nous avons représenté au § 4 les valeurs de m', nous pouvons obtenir les valeurs de **t** correspondant à ce point d'intersection, s'il ne se trouve pas en dehors des limites de température pour lesquelles chaque formule empirique a été établie.

Les valeurs de **x** qui correspondent aux divers points de la *Courbe-Zéro* relative à la *vapeur d'eau* sont contenues dans le tableau suivant.

	p	0,1	0,5	1	2	4	8	14 atmosph.
1	t	46,21	81,71	100,00	120,60	144,00	170,81	195,53
2	C_p	1,0038	1,0039	1,0130	1,0179	1,0244	1,0331	1,0420
3	$-m'$	1,4942	1,2439	1,1333	1,0209	0,9063	0,7894	0,6930
4	$x = \frac{C_p}{C_p - m'}$	0,4018	0,4479	0,4720	0,4992	0,5306	0,5669	0,6005
5	x d'après la formule (139)	0,3999	0,4475	0,4720	0,4996	0,5309	0,5669	0,6000

Si, sur deux axes de coordonnées rectangulaires on porte en abscisses les valeurs de **x** inscrites sur la ligne n° **4** du tableau précédent et en ordonnées les valeurs de la pression **p** ou de la température **t**, on obtient très sensiblement une ligne droite comme l'a remarqué Weyrauch. On peut par suite poser

$$(138) \qquad x = \frac{C_p}{C_p - m'} = \alpha + \beta t$$

ce qui donne pour la vapeur d'eau

$$(139) \qquad x = \frac{C_p}{C_p - m'} = 0{,}338 + 0{,}00134\,t$$

Les nombres de la ligne n° **5** du tableau précédent calculés d'après cette dernière formule montrent avec les nombres de la ligne **4** des différences inappréciables.

Le volume **v** de l'unité de masse de la vapeur humide est alors donné par la formule

$$v = (\alpha + \beta t)\,u + \sigma.$$

Quant au point d'intersection de la *Courbe-Zéro* avec la courbe **DD**, il se produirait pour la vapeur d'eau à la température de **494°** Cent., d'après la formule (139), si cette température n'était pas en dehors des limites auxquelles la formule empirique est applicable.

La quantité de chaleur absorbée dans une modification infiniment petite est donnée pour la relation

$$(140) \qquad dQ = r\,dx = \beta r\,dt$$

Cette équation peut être intégrée puisque la chaleur de vaporisation **r** est une fonction connue de la température.

Comme **r** est positif, si β l'est aussi, **dQ** est du signe de **dt** et de **dx**. Une élévation de la température ou de la tension de vapeur saturée ou encore une *compression* entraîne une *absorption* de chaleur et un *accroissement du titre* ou une *vaporisation du liquide;* une *détente* produit un *dégagement* de chaleur et une *diminution du titre ou une condensation de la vapeur.*

L'équation (42) donne, d'autre part, pour la quantité de chaleur absorbée dans une modification infiniment petite,

$$\mathbf{dQ} = \mathbf{dq} + \mathbf{d}\,[\mathbf{x}\rho_T] + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{d}\mathfrak{T}_e$$

ou, d'après les formules (138) et (140),

$$\beta\mathbf{rdt} = \mathbf{dq} + \mathbf{d}\,[\mathbf{x}\rho_T] + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathbf{d}\mathfrak{T}_e$$

En intégrant, on trouve

$$\beta\int_{t_1}^{t}\mathbf{rdt} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_1 + \mathbf{x}\rho_T - \mathbf{x}_1\rho_{T1} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathfrak{T}_e$$

ou

$$(141)\qquad \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{E}}\,\mathfrak{T}_e = \beta\int_{t_1}^{t}\mathbf{rdt} - (\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) - (\alpha + \beta\mathbf{t})\,\rho_T + (\alpha + \beta\mathbf{t}_1)\,\rho_{T_1}$$

On peut ainsi calculer le travail $\mathfrak{T}_e$ produit dans la modification considérée.

Dans l'équation (60) faisons $\mathbf{dQ} = \mathbf{0}$, la variation **dx** du titre se fait d'une manière adiabatique suivant la relation

$$(142)\qquad \mathbf{dx} = -\frac{\mathbf{C_p} - \mathbf{m'}}{\mathbf{r}}\left[\frac{\mathbf{C_p}}{\mathbf{C_p} - \mathbf{m'}} - \mathbf{x}\right]\mathbf{dT}$$

La *Courbe-Zéro* **NN** (fig. 20) sépare la partie du plan

des (**p**,**v**) contenue à l'intérieur de la courbe **DD** en deux parties **I** et **II**. Tous les points qui, dans l'espace **I** situé à gauche de la *Courbe-Zéro*, correspondent à une même pression, sont tels que

$$x < \frac{C_p}{C_p - m'}.$$

Les points qui, dans l'espace **II** situé à droite de la *Courbe-Zéro*, correspondent à une même pression, sont tels que

$$x > \frac{C_p}{C_p - m'}.$$

Sur la *Courbe-Zéro* **NN**, on a $x = \frac{C_p}{C_p - m'}$.

Les grandeurs $(C_p - m')$, **r** et C_p sont positives.

Produisons une *détente adiabatique;* elle correspond à une diminution de la tension de vapeur saturée **p** et à un abaissement de la température **T**. On a donc $dT < 0$.

2. - **La Courbe-Zéro permet de distinguer les cas où une transformation adiabatique provoque une vaporisation de ceux où elle provoque une condensation.** — Dans la région **I**, $\frac{C_p}{C_p - m'} - x$ est positif; si, en même temps **dT** est négatif (détente adiabatique), l'équation (142) montre que **dx** est positif. Dans la région **II**, où $\frac{C_p}{C_p - m'}$ est négatif, une détente adiabatique correspond à une valeur négative de **dx**.

Pour la partie de la courbe adiabatique **AA** (*fig.* 20)

située dans la région **I**, une *détente adiabatique* provoque une vaporisation ; pour la partie de cette courbe située dans la région **II**, une *détente adiabatique* provoque une condensation. Si l'adiabatique coupe la *Courbe-Zéro*, le point d'intersection correspond à $\frac{C_p}{C_p - m'} - x = 0$ ou, d'après la relation (142), à $dx = 0$. Ce point sépare donc la partie de la courbe où une détente adiabatique provoque une vaporisation de celle où cette détente provoque une condensation.

Une *compression adiabatique* donne lieu à des phénomènes inverses des précédents.

Les inégalités $\frac{C_p}{C_p - m'} - x > 0$ et $\frac{C_p}{C_p - m'} - x < 0$ ne sont autres que les inégalités (94 *bis*) et (95 *bis*). Suivant des expressions usitées plus haut (page 203), l'humidité de la vapeur est dans la région **I** *supérieure* à l'humidité limite ; dans la région **II** elle est au contraire *inférieure* à l'humidité limite.

Les propositions précédentes relatives aux vaporisations et condensations provoquées par des transformations adiabatiques ne sont donc que les théorèmes de la page 203 énoncés sous une autre forme.

3. — **La Courbe-Zéro permet de distinguer les cas où une transformation à titre constant produit une vaporisation de ceux où elle produit une condensation.** — Si dans l'équation (60), on fait $x = x_1 = \text{Const.}$, cette équation donne la quantité de chaleur absorbée dans une transformation à titre constant, c'est-à-dire

$$(143)\quad dQ = (C_p - m')\left[\frac{C_p}{C_p - m'} - x_1\right] dT$$

Pour tous les points qui, dans la région **I**, correspondent à une même pression, la quantité entre parenthèses est positive ; elle est, au contraire, négative dans la région **II**. Si on produit une détente suivant la courbe de titre constant, **dT** est négatif ; d'après l'équation (143), **dQ** est négatif pour tous les points de cette courbe qui sont situés dans la région **I** et positif pour tous les points de cette courbe situés dans la région **II**.

Dès lors, une détente effectuée suivant la courbe de titre constant correspond dans l'espace **I** à un dégagement de chaleur et dans l'espace **II** à une absorption de chaleur.

Si la courbe de titre constant coupe la *Courbe-Zéro*, le point d'intersection est caractérisé par la valeur **dQ = 0**. Ce point d'intersection sépare donc les points de cette courbe pour lesquels une *détente* est accompagnée d'une *absorption de chaleur* de ceux pour lesquels une *détente* est accompagnée d'un *dégagement de chaleur*.

Lorsqu'au lieu d'une détente le long de la courbe de titre constant on produit une *compression*, les phénomènes étudiés sont inverses des précédents.

4.—**Justification du nom de Courbe-Zéro donné à la courbe représentative de la transformation définie par la relation** (135). — Ce fait que le point d'intersection d'une adiabatique avec la *Courbe-Zéro* correspond à **dx = 0** et que le point d'intersection

avec la même courbe d'une courbe de titre constant correspond à $dQ = 0$ a conduit Weyrauch à donner le nom de *Courbe-Zéro* à la courbe représentative dans le plan (p, v) des transformations que nous venons d'étudier.

§ 11. — Résumé des principales formules relatives aux vapeurs saturées.

1. — **Grandeurs à déterminer par l'expérience.** — Lorsqu'on fait l'étude d'une vapeur saturée à des températures éloignées de sa température critique, il suffit de déterminer expérimentalement :

1° *La quantité de chaleur* q *nécessaire pour élever sous pression constante de* $0°$ *à* $t°$ *cent. l'unité de masse du liquide;*

2° *La tension de la vapeur saturée* p *à chaque température;*

3° *La chaleur de vaporisation* r *à chaque température.*

Lorsque ces grandeurs sont connues, les équations déduites des principes fondamentaux de la thermodynamique permettent de calculer la plupart des autres grandeurs caractéristiques.

2. — **Equations thermodynamiques qui permettent de calculer quelques-unes des grandeurs caractéristiques d'une vapeur saturée.** — 1° *Chaleur totale de la vapeur saturée* $= \lambda$

$$\lambda = q + r$$

2° *Chaleur spécifique sous pression constante du liquide à la température* $t = C_p$.

$$C_p = \frac{dq}{dT}$$

3° *Différence entre le volume spécifique de la vapeur saturée* $s(T)$ *et le volume spécifique du liquide saturé* $\sigma(T) = u = s(T) - \sigma(T)$

(Formule de Clapeyron) $$r = \frac{1}{E} Tu \frac{dp}{dT}$$

Si la température T est éloignée du point critique

$$r = \frac{1}{E} Ts(T) \frac{dp}{dT}$$

Cette formule permet de déterminer le volume spécifique s(T) de la vapeur saturée.

4° *Chaleur externe de vaporisation* $= \frac{1}{E} pu$

se calcule au moyen de la formule de Clapeyron.

5° *Chaleur interne de vaporisation* $= \rho_T$

$$\rho_T = r - \frac{1}{E} pu$$

6° *Titre d'une vapeur humide* $= x$

$$v = \sigma + x u$$

ou $v = x u$

pour les températures éloignées du point critique.

7° *Energie interne de l'unité de masse de vapeur humide au titre* x.

$$U = q + x\rho_T$$

L'énergie interne de l'unité de masse du liquide à 0° Cent. est prise égale à zéro.

Cette formule n'est applicable qu'aux états de la vapeur éloignés de son point critique.

8° *Coefficient* $\frac{dq}{dp}$.

$$\frac{dq}{dp} = \frac{C_p}{\frac{dp}{dT}}$$

[Vraie seulement pour les températures éloignées de la température critique]

9° *Coefficient* $\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$.

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] = \frac{1}{E} T \frac{d^2p}{dT^2}$$

[Vraie seulement pour les températures éloignées de la tempéture critique]

10° *Coefficient* $\frac{d}{dp}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$.

$$\frac{d}{dp}\left[\frac{\rho_T}{u}\right] = \frac{1}{E}\, T\, \frac{d}{dT}\left[\text{log. nép. } \frac{dp}{dT}\right]$$

[Vraie seulement pour les températures éloignées de la tempéture critique]

11° *Chaleur spécifique du liquide saturé* $= m$

$$m = C_p + h\frac{dp}{dT} = C_p - \frac{T}{E}\left[\frac{dv\,(P,T)}{dT}\right]_{P=p}\frac{dp}{dT}$$

Pour les températures éloignées du point critique

$$m = C_p$$

12° *Chaleur spécifique de la vapeur saturée* m'

$$m' = m + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

Pour les températures éloignées du point critique

$$m' = C_p + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

13° *Entropie de l'unité de masse du liquide* $= \Sigma_t$

$$\Sigma_t = \Sigma_o + \int_o^t \frac{dq}{273+t}$$

14° *Entropie de l'unité de masse de vapeur humide* $= S_t$

$$S_t = \Sigma_t + \frac{xr}{273+t}$$

15° *Chaleur spécifique sous volume constant d'une vapeur saturée sèche* $= \Gamma_1$

$$\Gamma_1 = m' - \frac{r}{u}\cdot\frac{ds\,(T)}{dT}$$

$$\Gamma_1 = C_p + u\frac{d}{dT}\left[\frac{\rho_T}{u}\right]$$

[Températures éloignées de la température critique]

16° *Chaleur spécifique sous volume constant d'un liquide saturé* $= \Gamma_0$

$$\Gamma_0 = m - \frac{r}{u} \cdot \frac{d\sigma(T)}{dT}$$

17° *Chaleur spécifique sous volume constant d'une vapeur humide au titre* $x = \Gamma_x$

$$\Gamma_x = (1 - x)\,\Gamma_0 + \Gamma_1 x$$
$$\Gamma_x = (1 - x)\,C_p + \Gamma_1 x$$

[Températures éloignées de la température critique]

TABLES NUMÉRIQUES

		Pages
I.	Unités de Pression	2
II.	Valeurs de $\mathbf{R}$ suivant les unités choisies pour mesurer la pression	7
III.	Valeurs de $\mathbf{R}_1$ suivant les unités employées	9
IV.	Valeurs pour divers gaz du coefficient $\mathbf{R}_2$	11
V.	Expériences de M. Witkowski sur l'air	26
VI.	Influence de la pression sur les chaleurs spécifiques de l'anhydride carbonique. (Température moyenne = 50° Cent.)	28
VII.	Valeurs du rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air. (Expériences de M. Witkowski.)	30
VIII.	Valeurs pour divers gaz voisins de l'état parfait de c_p et c_v	34
IX.	Valeurs de $\frac{c_p}{c_v}$ pour quelques gaz simples diatomiques et pour certains gaz composés formés sans condensation	36
X.	Valeurs de $\pi \times c_p$ pour les gaz simples diatomiques et les gaz composés formés sans condensation	37
XI.	Valeur du rapport $\frac{c_p}{c_v}$ pour des gaz dont la fraction de condensation est égale à 1/3	39
XII.	Représentation entropique ($\mathbf{T}, \mathbf{S}$) et représentation dans le système des variables ($\mathbf{V}, \mathbf{S}$) de la loi de détente $\mathbf{Pv^k} = \mathbf{P_1 v_1^k}$	86
XIII.	Formule log. vulg. $\mathbf{p = a + b\alpha^\tau + c\beta^\tau}$	99
XIV.	Calcul de la formule $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \mathbf{m\alpha^\tau + n\beta^\tau}$	101
XV.	Température d'ébullition de divers corps	103
XVI.	Coefficients de la formule d'Athanase Dupré	105
XVII.	Températures et pressions critiques	109
XVIII.	Chaleur totale de la vapeur saturée λ	114
XIX.	Quantité de chaleur $\mathbf{q}$	115
XX.	Chaleur de vaporisation $\mathbf{r}$	116
XXI.	Valeurs de $\mathbf{r}$ et de $\frac{dr}{dT}$ pour Co^2 et So^2	119
XXII.	Valeurs pour la température d'ébullition normale des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée de quelques corps	127
XXIII.	Chaleur externe de vaporisation, $\frac{1}{E}\mathbf{pu}$	129
XXIV.	Chaleur interne de vaporisation, $\rho_T = \mathbf{r} - \frac{1}{E}\mathbf{pu}$	130

Pages

XXV. Densités de SO^2 liquide et en vapeur d'après MM. Cailletet et Mathias..... 132

XXVI. Valeurs de la différence $[s(T) - \sigma(T)]$ pour SO^2 d'après MM. Cailletet et Mathias..... 133

XXVII. Valeurs des volumes spécifiques de CO^2 liquide et en vapeur d'après M. Amagat..... 134

XXVIII. Chaleurs spécifiques de SO^2 liquide saturé..... 163

XXIX. Chaleurs spécifiques de la vapeur saturée de SO^2..... 165

XXX. Chaleurs spécifiques de vapeurs saturées..... 167

XXXI. Entropie de l'unité de masse de divers corps à l'état liquide... 173

XXXII. Entropie de l'unité de masse de divers corps à l'état de vapeur saturée sèche..... 175

XXXIII. Données relatives à la vapeur d'eau saturée..... 180

XXXIV. Valeurs de $\frac{dv}{dx}$ pour SO^2 (Mathias)..... 205

XXXV. Données relatives à la détente adiabatique d'une vapeur primitivement sèche..... 210

XXXVI. Valeurs de μ $[pv^{\mu} = p_1 v_1^{\mu}]$ la vapeur d'eau étant initialement saturée et sèche..... 213

XXXVII. Valeurs de μ $[pv^{\mu} = p_1 v_1^{\mu}]$ en fonction du titre initial x_1 de la vapeur humide..... 214

768 01106 12
48198 BUI

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction..... 1

CHAPITRE I. — **Propriétés caractéristiques des gaz.**

§ 1. — *La loi de Mariotte*..... 1

1. Pression sur une surface. — 2. Loi d'équilibre d'une masse gazeuse. Loi de Mariotte. — 3. Coefficients de dilatation. — 4. Température absolue. — 5. Calcul du coefficient constant qui entre dans l'expression de la loi de Mariotte. — 6. Diverses formes de l'équation qui exprime la loi de Mariotte. — 7. Isothermes. — 8. Travail produit pendant une modification isothermique d'un gaz. — 9. Mélange de gaz.

§ 2. — *Détente d'un gaz dans le vide*..... 16

1. Observation de Gay-Lussac. — 2. Conséquence de l'observation précédente. L'énergie interne d'un gaz est une fonction de la température seule. — 3. Gaz parfaits.

§ 3. — *Les deux chaleurs spécifiques des gaz*..... 20

1. Chaleur spécifique sous volume constant. Energie interne d'un gaz parfait. — 2. Chaleur spécifique sous pression constante. Relation de Robert Mayer. — 3. Influence de la pression sur la chaleur spécifique à pression constante. Expériences de M. Witkowski sur l'air, de M. Joly sur l'anhydride carbonique. — 4. Influence de la pression sur la chaleur spécifique à volume constant et sur le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz. — 5. Influence de la température sur les chaleurs spécifiques des gaz. Loi de Clausius. — 6. Loi de Delaroche et Bérard. Gaz simples diatomiques et gaz composés formés sans condensation. — 7. Gaz composés formés avec condensation.

§ 4. — *Chaleurs de combustion des mélanges gazeux*..... 39

1. Chaleurs de combustion sous pression constante et sous volume constant. — 2. Relation entre les deux chaleurs de combustion. — Cas où les produits de la combustion sont des gaz parfaits. — 4. Influence de la température sur la chaleur de combustion. — 5. Pouvoir calorifique d'un gaz combustible. — 6. Application au mélange de gaz d'éclairage et d'air. — 7. Cas de la combustion complète. — 8. Application à la formule (40). — 9. Chaleur de combustion. Pouvoirs calorifiques. — 10. Chaleurs spécifiques. — 11. Cas où le mélange de gaz et d'air contient un excès d'air. — 12. Cas où la combustion est incomplète.

Pages

§ 5. — *Transformations élémentaires d'une masse de gaz définie par deux variables*..... 54

1. Première expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite d'un gaz. — 2. Chaleur de dilatation.— 3. Coefficients calorifiques d'un système défini par les deux variables **v** et **T**. Cas d'un gaz parfait. — 4. Application des deux principes de la thermodynamique à la transformation étudiée du système défini par les deux variables **v** et **T**. Formule de Thomson.— 5. Deuxième expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite d'une masse gazeuse. — 6. Coefficients calorifiques d'un système défini par les variables **P** et **T**. Cas d'un gaz parfait. — 7. Application des deux principes de la thermodynamique à la transformation du système défini par les variables **P** et **T**. — 8. Formules réciproques des formules (58). — 9. Troisième expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite d'une masse gazeuse. — 10. Coefficients calorifiques d'un système défini par les variables **P** et **v**. Cas d'un gaz parfait.— 11. Coefficients de détente isothermique et adiabatique. Théorème de Reech.— 12. Application du théorème de Reech. Détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz. — 13. Application du théorème de Reech. Vitesse de propagation du son dans un gaz. — 14. Formules applicables aux transformations élémentaires d'un système quelconque défini par deux variables indépendantes et soumis à une pression normale et uniforme. — 15. Actions ou forces généralisées relatives aux variables qui définissent un système. Variables normales.

§ 6. — *Transformation adiabatique d'une masse gazeuse. — Entropie*..... 74

1. Transformation adiabatique d'une masse gazeuse suivant la loi de Mariotte. Cas où les deux chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température. — 2. Représentation des lignes adiabatiques dans le plan **Pov**. — 3. Positions respectives de l'adiabatique et de l'isotherme qui passent par un même point du plan **Pov**. — 4. Construction par points de l'adiabatique. — 5. Transformation adiabatique d'une masse gazeuse suivant la loi de Mariotte. Cas où les chaleurs spécifiques sont des fonctions linéaires de la température. — 6. Application numérique à l'acide carbonique. — 7. Entropie de l'unité de masse d'un gaz parfait. — 8. Représentation de quelques propriétés des gaz dans le plan **TOS** (diagramme entropique) et dans le plan **vOS**.

§ 7. — *Résumé des principales formules relatives aux gaz parfaits*..... 87

CHAPITRE II. — **Propriétés caractéristiques des vapeurs saturées.**

§ 1. — *La tension de vapeur saturée*..... 89

1. Définition d'une vapeur saturée et de la tension de vapeur saturée. — 2. Phases d'un système. Composants indépendants. — 3. Variance d'un

Pages

système. Systèmes univariants. — 4. Lois d'équilibre du système univariant [liquide + vapeur]. — 5. L'équilibre d'un système [liquide + vapeur] est un équilibre indifférent. — 6. Courbe des tensions de vapeur saturée. — 7. La courbe des tensions de vapeur saturée divise le plan TOΠ en deux régions dont les propriétés sont distinctes. — 8. Retard de vaporisation. Retard de condensation. — 9. Equation de la courbe des tensions de vapeur saturée. Formule de Regnault. — 10. Exercices. — 11. Points d'ébullition de divers liquides. — 12. Autre équation de la courbe des tensions de vapeur saturée. Formule d'Athanase Dupré. — 13. Température critique d'un fluide. Observation d'Andrews. — 14. Variations jusqu'au point critique du coefficient angulaire de la tangente à la courbe des tensions de vapeur saturée. — 15. Conséquence de l'observation d'Andrews au point de vue de la liquéfaction des gaz.

§ 2. — *Chaleur de vaporisation*..... 111

1. Chaleur de vaporisation. — 2. Chaleur totale de vaporisation λ. — 3. Quantité de chaleur q. Chaleur de vaporisation r. — 4. Variations de la chaleur de vaporisation avec la température. — 5. Variations de $\frac{dr}{dT}$ avec la température.

§ 3. — *Volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée*..... 120

1. Application à la vaporisation du principe de Carnot-Clausius. — 2. Volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée. — 3. Formule de Clapeyron. — 4. Conséquences de la formule de Clapeyron. Cas où la température est très inférieure à la température critique. — 5. Chaleur externe de vaporisation. Chaleur interne de vaporisation. — 6. Remarque de Gerrit Bakker. — 7. Etude des variations des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée jusqu'à des températures voisines de la température critique. — 8. Variations en fonction de la température des densités et des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée. — 9. Vaporisation totale. — 10. Allures des courbes qui représentent les variations en fonction de la température des densités du liquide saturé et de la vapeur saturée de SO^2. (Recherches de MM. Cailletet et Mathias.) — 11. Variations en fonction de la température des coefficients angulaires $\frac{d.d(T)}{dT}$ et $\frac{d.\delta(T)}{dT}$. — 12. Variations en fonctions de la température des coefficients angulaires $\frac{d\sigma(T)}{dT}$ et $\frac{d\sigma(T)}{dT}$. — 13. Loi du diamètre rectiligne (Mathias). — 14. Conséquences de la loi du diamètre rectiligne.

§ 4. — *Energie interne et entropie d'un mélange de liquide et de vapeur. — Chaleurs spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée*..... 141

1. Titre d'une vapeur. — 2. Energie interne d'une vapeur humide. — 3. Potentiel thermodynamique isentropo-isobarique ou isentropo-isodynami-

Pages

que.— 4. Remarque sur les transformations d'un mélange de liquide et de vapeur saturée. — 5. Quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite de l'unité de masse d'une vapeur humide. — 6. Première transformation de l'équation (42). — 7. Chaleur spécifique du liquide saturé. — 8. Deuxième transformation de l'équation (42). — 9. Troisième transformation de l'équation (42). — 10. Quatrième transformation de l'équation (42).— 11. Chaleur spécifique de la vapeur saturée. — 12. Cas des températures voisines de la température critique. — 13. Variations en fonction de la température de la chaleur spécifique d'un liquide saturé. — 14. Variations en fonction de la température de la chaleur spécifique d'une vapeur saturée. — 16. Forme que prend l'équation (57) pour les températures voisines de la température critique. — 17. Expression de la quantité de chaleur absorbée dans la transformation à volume constant d'une vapeur humide. Chaleur spécifique interne du liquide saturé. — 18. Entropie de l'unité de masse d'un liquide saturé. — 19. Entropie de l'unité de masse de vapeur humide au titre **x**. — 20. Diagramme entropique de l'eau liquide et de la vapeur d'eau saturée sèche ou humide. — 21. Valeurs pour la vapeur d'eau de quelques-unes des grandeurs définies dans ce paragraphe.

§ 5.— *Transformations isothermiques d'un système homogène formé d'un liquide et de la vapeur saturée de ce liquide*..... 181

1. Isothermes d'une vapeur humide. — 2. Isotherme pratique d'un fluide. — 3. Variation de la forme de l'isotherme pratique lorsque la température s'élève. — 4. Théorème de Sarrau. — 5. Hypothèse de James Thomson. Isotherme théorique. — 6. Théorème de Maxwell. — 7. Détermination des éléments critiques d'un fluide au moyen du théorème de Sarrau. — 8. Application des équations de Sarrau à la forme donnée par Van der Waals à l'équation de l'isotherme théorique. — 9. Loi des états correspondants. — 10. Application des équations de Sarrau à la forme donnée par Clausius à l'équation de l'isotherme théorique.

§ 6. — *Transformations adiabatiques d'un système homogène formé d'un liquide et de la vapeur saturée de ce liquide*..... 199

1. Equations qui régissent les transformations adiabatiques d'une vapeur humide. — 2. Théorèmes relatifs à la détente adiabatique et à la compression adiabatique d'une vapeur humide. — 3. Autre forme de ces théorèmes. — 4. Le système ne renferme au début que de la vapeur saturée sèche. — 5. Vérifications expérimentales. — 6. Formules approchées de Clausius. — 7. Sur la forme de la courbe de détente adiabatique d'une vapeur humide.

§ 7.— *Transformations isodynamiques d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés*..... 216

§ 8. — *Transformations à volume constant d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés*..... 220

1. Echauffement ou refroidissement sous volume constant d'une masse de vapeur humide. — 2. Chaleur spécifique sous volume constant d'une

Pages

vapeur saturée sèche' et d'une vapeur saturée humide. — 3. Comment varie la tension de lavapeur dans une chaudière dont la soupape d'écoulement de vapeur est fermée.

§ 9. — *Transformations à titre constant d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés* 233

§ 10.— *Transformations d'un mélange homogène de liquide et de vapeur saturés qui sont définies par l'équation (135). — Courbe-zéro ou courbe de Weyrauch d'une vapeur humide* ....

1. Définition de la *Courbe-zéro* d'une vapeur humide. — 2. La *Courbe-zéro* permet de distinguer les cas dans lesquels une transformation adiabatique provoque une vaporisation de ceux dans lesquels elle provoque une condensation. — 3. La *Courbe-zéro* permet de distinguer les cas dans lesquels une transformation à titre constant provoque une vaporisation de ceux dans lesquels elle provoque une condensation. — 4. Justification du nom de *Courbe-zéro* donné à la courbe représentative de la transformation définie par l'équation (135).

§ 11. — *Résumé des principales formules relatives aux vapeurs saturées.*

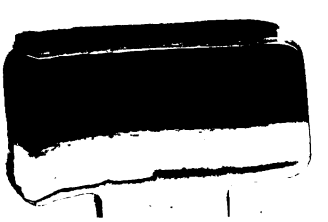
1. Principales grandeurs à déterminer par l'expérience. — 2. Equations thermodynamiques qui permettent de calculer quelques-unes des grandeurs caractéristiques d'une vapeur saturée.

IMPRIMERIE GÉNÉRALE
3, rue Denfert-Rochereau, 3
GRENOBLE

89089692818

b89089692818a

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]



8908969281B
B89089692818A